N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

PAX RAJAONERA

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES NIOBATES, ANTIMONIATES ET TANTALATES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

soutenue le 19 JUIN 1973 devant la commission d'examen

MM H.BRUSSET — Président

J. FLAHAUT
M.FAYARD
} Examinateurs

MME H.GILLIER-PANDRAUD

N° d'enregistrement
au C.N.R.S. :

THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

PAX RAJAONERA

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ÈS SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES NIOBATES, ANTIMONIATES ET TANTALATES TERNAIRES ET QUATERNAIRES

soutenue le devant la commission d'examen

MM H.BRUSSET — Président

J.FLAHAUT, M.FAYARD, MME H.GILLIER-PANDRAUD — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherches de Chimie Systématique sous la direction de Monsieur le Professeur Henry BRUSSET. Qu'il me soit permis de lui présenter ma respectueuse gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son laboratoire ainsi que pour ses précieux conseils.

Que Messieurs les Professeurs FLAHAUT et FAYARD, en venant juger ce travail, veuillent bien agréer l'expression de mes respectueux remerciements.

Je tiens à rendre un hommage tout particulier à Madame GILLIER-PANDRAUD, Professeur à l'U.E.R. médicale de PARIS XIII, qui m'a guidé dans mes recherches. Ses conseils et sa bienveillance m'ont permis d'élaborer ce travail. Qu'elle me permette de lui présenter mon respectueux témoignage de gratitude.

Je voudrais remercier mes camarades de laboratoire, chercheurs et techniciens ainsi que mes camarades enseignants au CAPES de physique de PARIS VI. Leur amitié et leur collaboration m'ont beaucoup aidé pendant les cinq années de préparation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

BIBLIOGRAPHIE

Pages

I - Démultiplication de valences pour les pérovskites de types $A^{II}B^{IV}O_3$ 1

II - Différents types structuraux souvent rencontrés 3

1 - Structure pérovskite simple

2 - Surstructure de la maille pérovskite

3 - Conditions d'existence de la structure pérovskite

4 - Structure de type titanate de baryum hexagonal

5 - Structure pyrochlore

III - Oxydes ternaires $Pb_2M^{V}M^{III}O_6$ dans la série $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} ... 18

1 - Structure des phases obtenues

2 - Propriétés diélectriques.

IV - Oxydes ternaires $A_2M^{V}M^{III}O_6$ dans la série $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} 20
et $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V}.

1 - Structure des phases obtenues

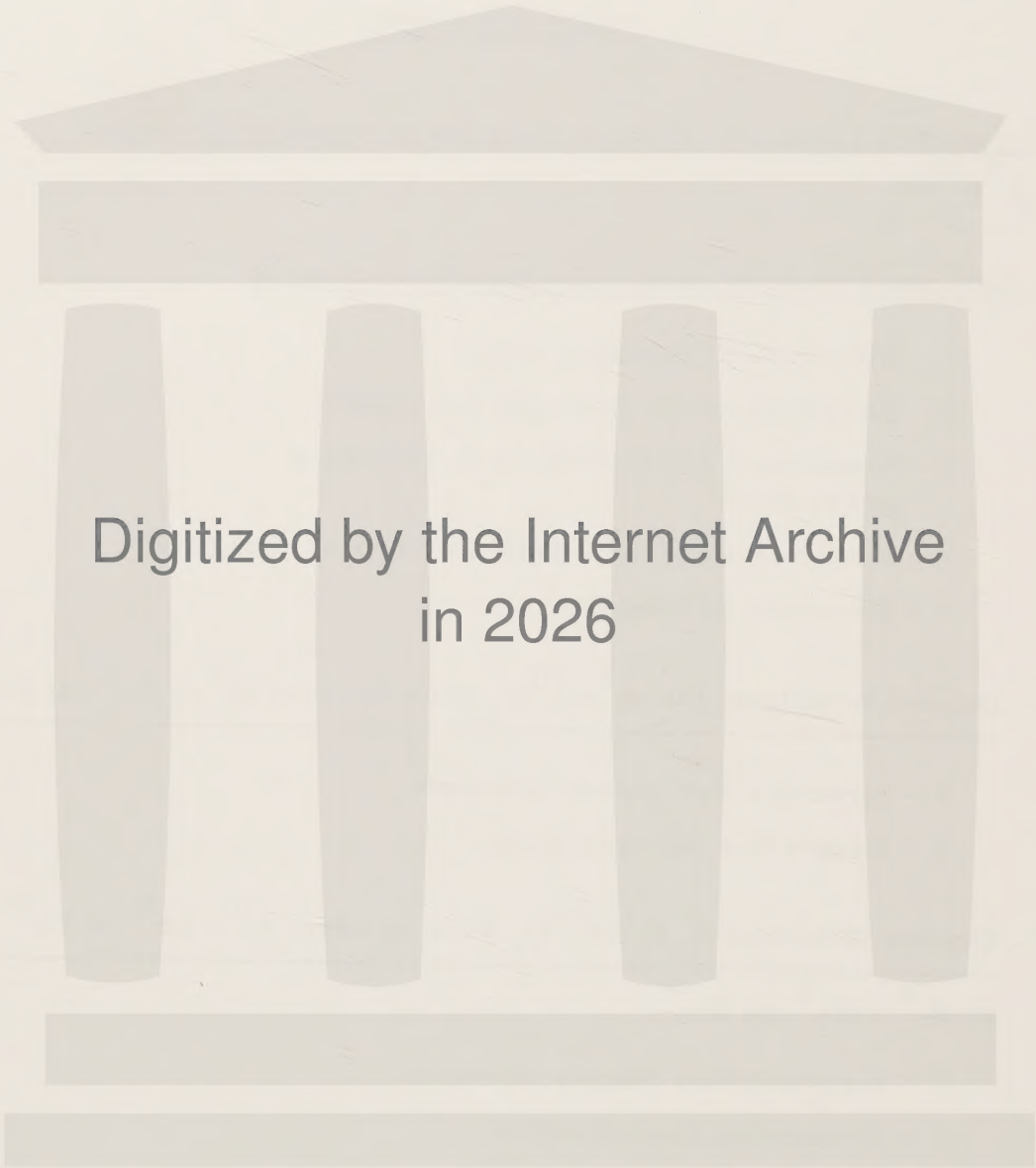
2 - Propriétés diélectriques

3 - Propriétés optiques

V - Oxydes ternaires $A_2Sb^{V}M^{III}O_6$ dans la série A^{II} = Ca, Sr ou Ba. 29

1 - Structure des phases

VI - Systèmes quaternaires $Pb_2(M^{V}_{0,5}Sc^{III}_{0,5})_{2-x}M^{IV}_{x}O_6$ dans la série $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} et $M^{IV} = Ti^{IV}$, Zr^{IV} ou Hf^{IV} 29


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0002

1 - Structure des phases obtenues

2 - Propriétés diélectriques et piézoélectriques.

VII - Conclusion 32

CHAPITRE II

ETUDE SUR CERAMIQUES

I - Introduction 37

II - Techniques et méthodes expérimentales 39

1 - Techniques et appareillages

2 - Déformation de la structure pérovskite

3 - Déformation de la structure pyrochlore.

III- Résultats expérimentaux 53

1 - Composés définis ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$.

2 - Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM^{V}La^{III}O_6$

3 - Oxydes quaternaires $CaSrM^{V}M^{III}O_6$

4 - Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$

5 - Composés définis quaternaires $CaBaM^{V}M^{III}O_6$

6 - Systèmes pseudo-binaires $Pb_xBa_{2-x}Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0,5}M^{III}_{0,5})_xO_6$ et $Pb_2Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0,5}Co^{III}_{0,5})_xO_6$ pour $0 \leqslant x \leqslant 2$.

IV - Discussion 68

CHAPITRE III

ETUDE SUR MONOCRISTAUX : STRUCTURE CRISTALLINE DE LA PHASE TERNAIRE $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ DE TYPE PEROVSKITE

I - Introduction 78

II - Techniques et méthodes expérimentales 78

1 - Essais de cristallisation

2 - Caractérisation des cristaux

3 - Paramètres de la maille cristalline et détermination du groupe spatial

4 - Mesure et correction des intensités diffractées.

III - Recherche de la structure 81

1 - Etude de la fonction de Patterson

2 - Méthode d'essais et erreurs : hypothèses de structure.

IV - Description de la structure et discussion 92

CHAPITRE IV

PHENOMENE D'INVERSION DANS LES PHASES TERNAIRES ET QUATERNAIRES DE STRUCTURE PEROVSKITE.

I - Introduction 97

II - Mise en évidence du phénomène d'inversion dans les pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$. 99

1 - Variation de l'intensité des raies dites "sensibles"

2 - Calculs d'intensité

3 - Discussion

III - Inversion dans les phases quaternaires de structure pérovskite 123

IV - Sur une méthode de calcul du taux d'inversion 127

1 - Principe, validité et exploitation

2 - Résultats et discussion

CONCLUSION GENERALE 140

CHAPITRE I

De nombreux travaux ont été effectués ces dix dernières années sur le remplacement dans un pérovskite ABO_3 d'un A ou B par deux autres cations de nombre d'oxydation différent de dimensions différentes. Nous appellerons ce mode de substitution, démultiplication de valences pour la suite de notre travail. Les oxydes mixtes ainsi obtenus ont des propriétés physiques intéressantes du point de vue électrique, piézoélectrique, ferroélectrique, optique et magnétique etc..

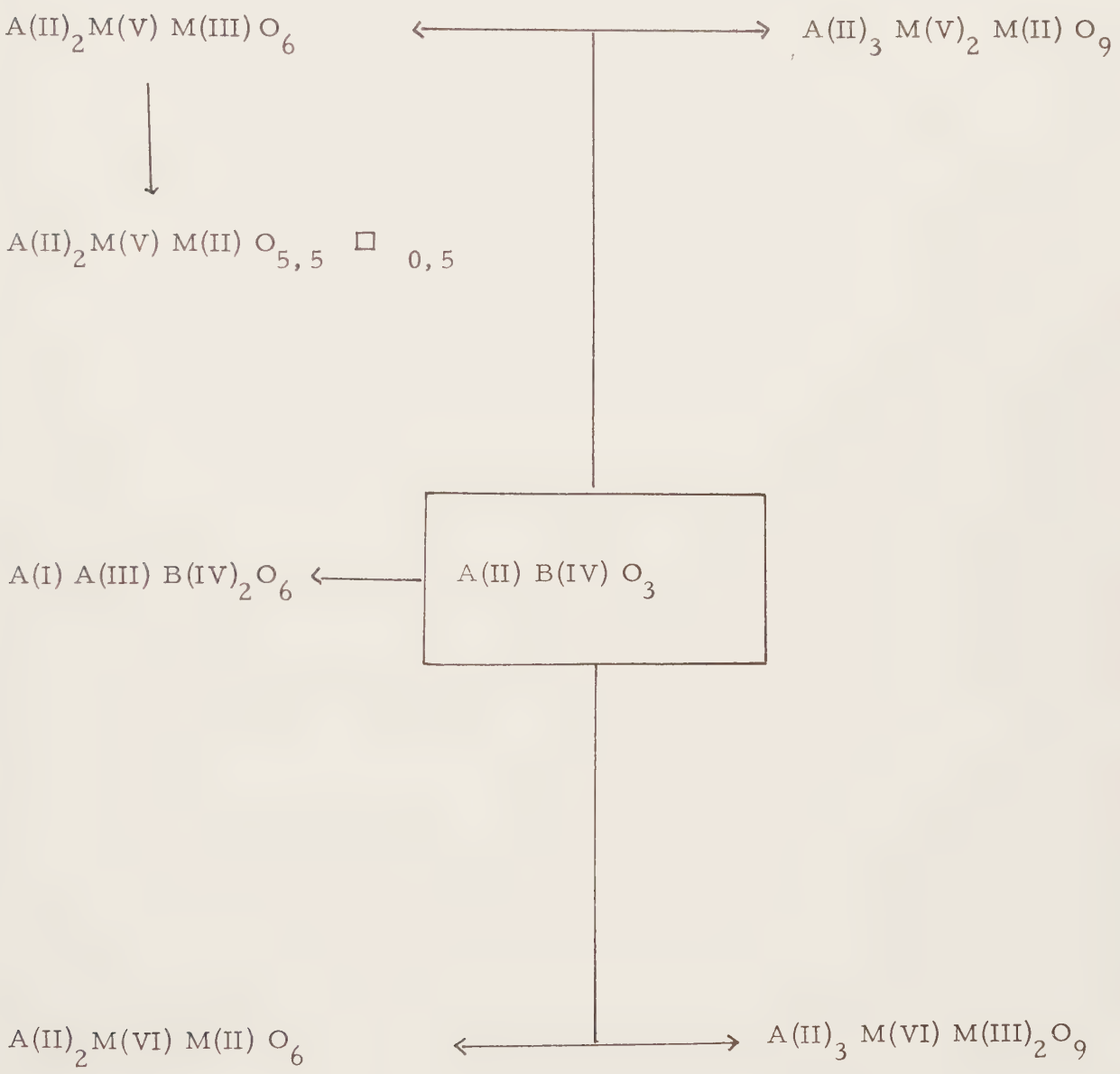
I - DEMULTIPLICATIONS DE VALENCES POUR LES PEROVSKITES $A^{II}B^{IV}O_3$.

Le tableau I-1 indique quelques unes des possibilités de démultiplication de valence pour les pérovskites $A^{II}B^{IV}O_3$. Les oxydes ternaires ainsi obtenus associent dans le même sous-réseau deux cations de nature, de nombre d'oxydation et de dimensions différentes.

Galasso (I-1) a effectué très récemment une bibliographie complète des phases pérovskites ternaires ainsi obtenues. Pour notre part, nous envisageons plus particulièrement les oxydes de formule $A_2M^{V}M^{III}O_6$ mettant en jeu les cations Ca^{II}, Sr^{II}, Ba^{II} ou Pb^{II} et Nb, Sb ou Ta entant que M^{V}. Tous sont dans un état d'oxydation parfaitement stable. Ils sont associés à des cations trivalents M^{III} portés exceptionnellement à leur état d'oxydation maximum afin de supprimer les phénomènes d'oxydo-réduction ; nous considérons ensuite une extension des systèmes précédents à savoir les systèmes $A_2(M^{V}_{0,5}M^{III}_{0,5})_{2-x}M^{'}_{x}O_6$ contenant les mêmes cations A^{II}, M^{V} et M^{III}, associés à un cation $M^{'}$ tel que Zr^{IV} ou Hf^{IV}.

Dans ce chapitre nous essaierons surtout de faire ressortir l'aspect structural du problème et de situer notre travail dans son contexte bibliographique.

TABLEAU I-1 : DEMULTIPLICATIONS DE VALENCES POUR LES PEROVSKITES $A(II)\,B(IV)\,O_3$.



II - TYPES STRUCTURAUX LES PLUS FREQUENTS

Certains types structuraux se présentent souvent avec les oxydes mixtes dont les formules génériques viennent d'être citées. Nous allons les énumérer.

1 - La structure pérovskite simple

La maille cubique simple de paramètre moyen, a $\approx$ 4 Å contient une unité formulaire ABO_3. La répartition des atomes dans cette maille correspond au groupe d'espace $O_h^1 - Pm^3m$.

- A en position (a) : $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$
- B en position (b) : 0 0 0
- atomes d'oxygène en position ^{3}(c) : $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$; $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$

La structure pérovskite ABO_3 apparait sur la figure I-1.

Dans le cas des oxydes "multiples" qui nous concernent directement les cations A ou B ne peuvent être que distribués statistiquement sur leurs sites respectifs pour respecter la maille cubique ou pseudo-cubique contenant une unité formulaire ABO_3. La notation D.S. (distribution statistique) sera utilisée à cet effet.

Cependant indépendamment des déplacements des ions en dehors de leurs positions idéales, la possibilité d'ordre à longue distance des cations A ou B dans leurs sous-réseaux respectifs, attestable par des raies supplémentaires dites de surstructure, amène à définir une maille multiple de la maille simple pérovskite. La notation D.O. (distribution ordonnée) sera utilisée dans ce cas.

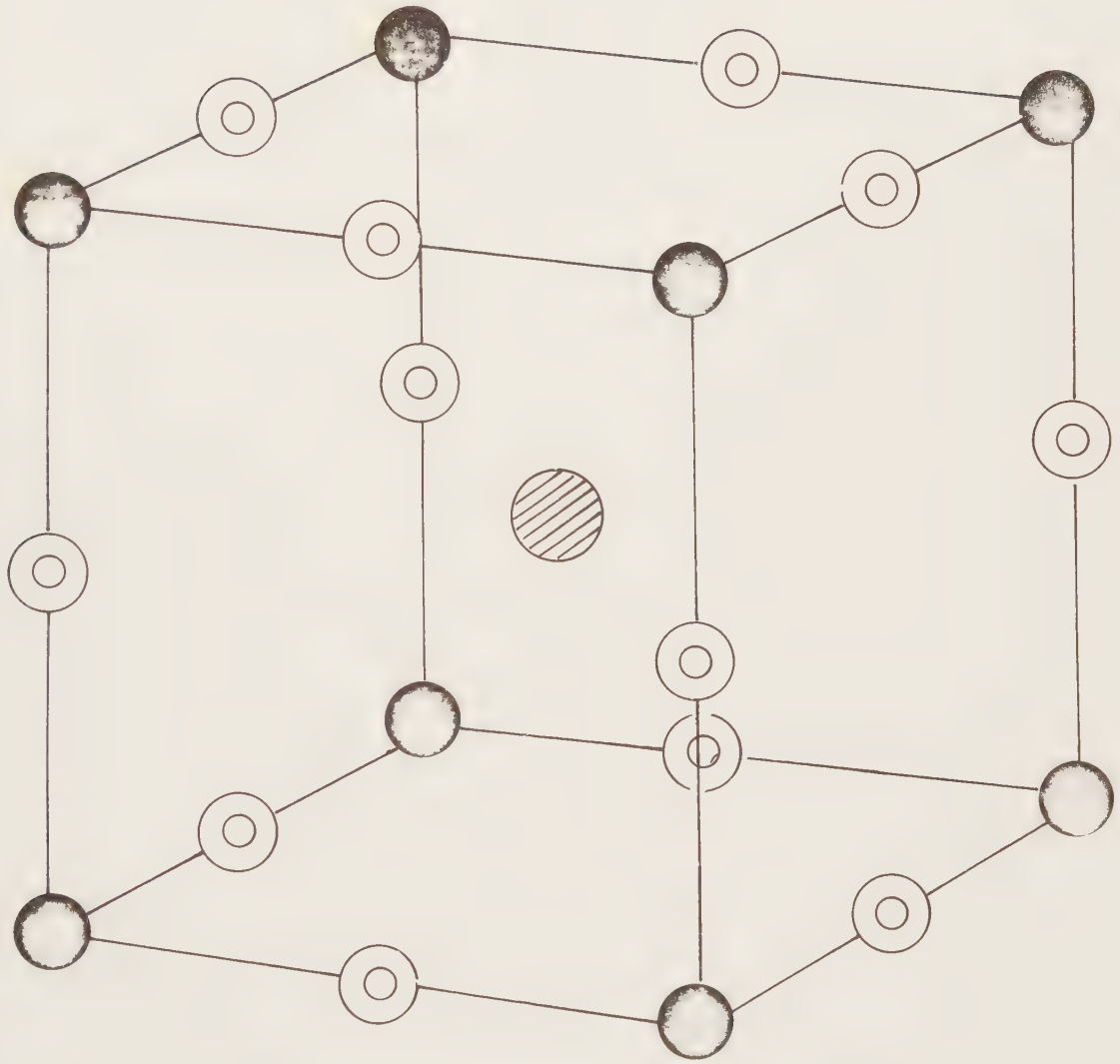
2 - Surstructure de la maille pérovskite

Nous distinguerons six cas,

a - Cette surstructure peut correspondre à une maille cubique à faces centrées, multiple d'ordre huit de la pseudo-maille pérovskite simple et représentée par la figure I-2. La maille de groupe spatial Fm^3m O_h^5 contient quatre unités formulaires $A_2BB'O_6$. Les positions respectives idéales des atomes sont,

- A en 8(c) : $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ (+ translation)

Figure I-1 : Maille simple pérovskite $A\ B\ O_3$.

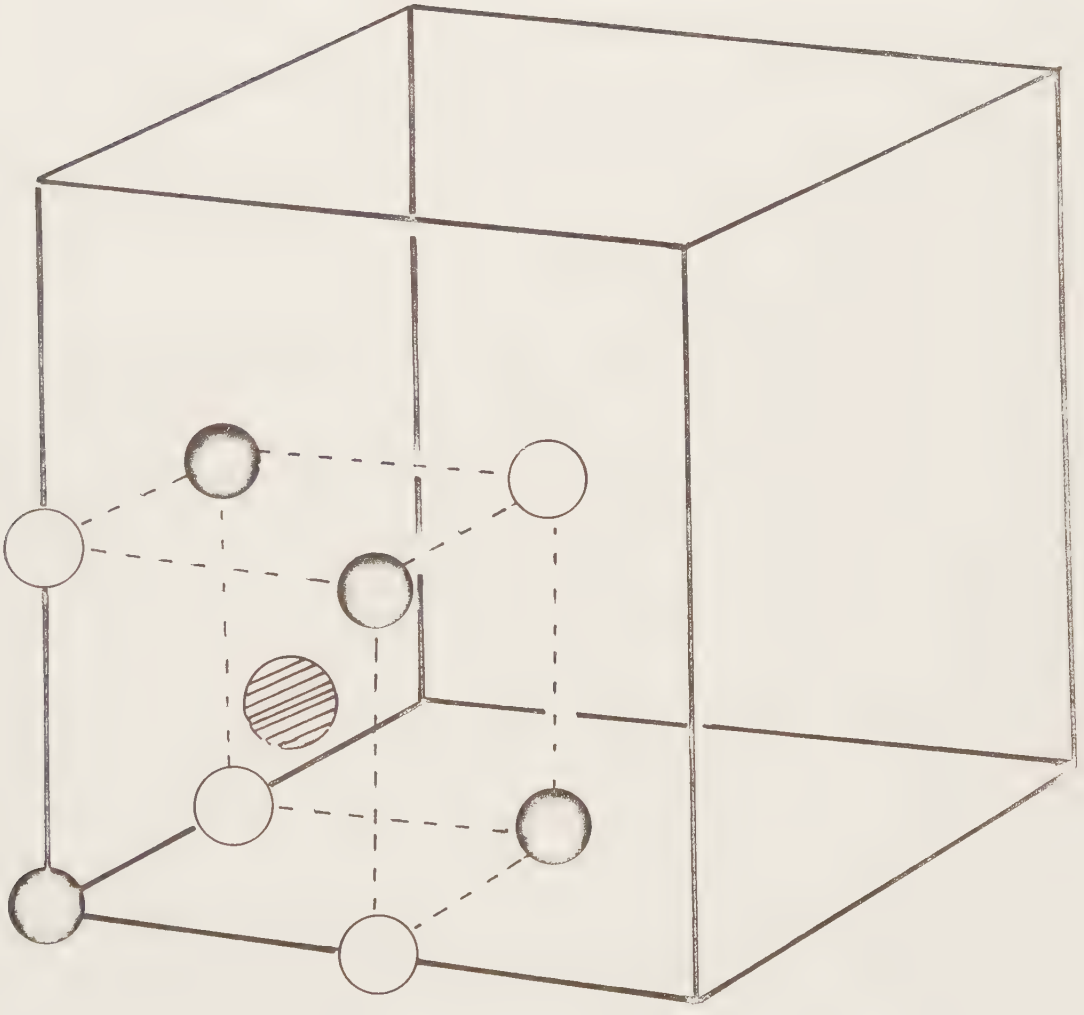


Oxygène

Cation B

Cation A

Figure I-2 : Relation entre la maille simple pérovskite $A\ B\ O_3$ et la maille multiple à faces centrées .



——— et - - - - Maille simple pérovskite

——— Maille multiple à faces centrées

- B en 4(b) : $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ (+ translations)

- B' en 4(a) : 0 0 0 (+ translations)

- O en 24 (e) : $\pm$ (X 0 0 ; 0 X 0 ; 0 0 X) avec X = 0,25 (+ translations)

Les translations à appliquer pour obtenir toutes les positions des atomes dans la maille considérée sont celles d'un réseau à faces centrées,

$$0\ 0\ 0\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\ ;\ 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ ;$$

Il existe un ordre de type 1-1 sur les sites octaédriques : la distribution des cations B/B' est analogue à celle de Na^+/Cl^- dans le réseau cubique à faces centrées de NaCl ce qui amène à doubler le paramètre de la pseudo-maille pérovskite. On aboutit ainsi à la structure de type cryolithe de paramètre moyen $A = 2a_o$ voisin de 8 Å.

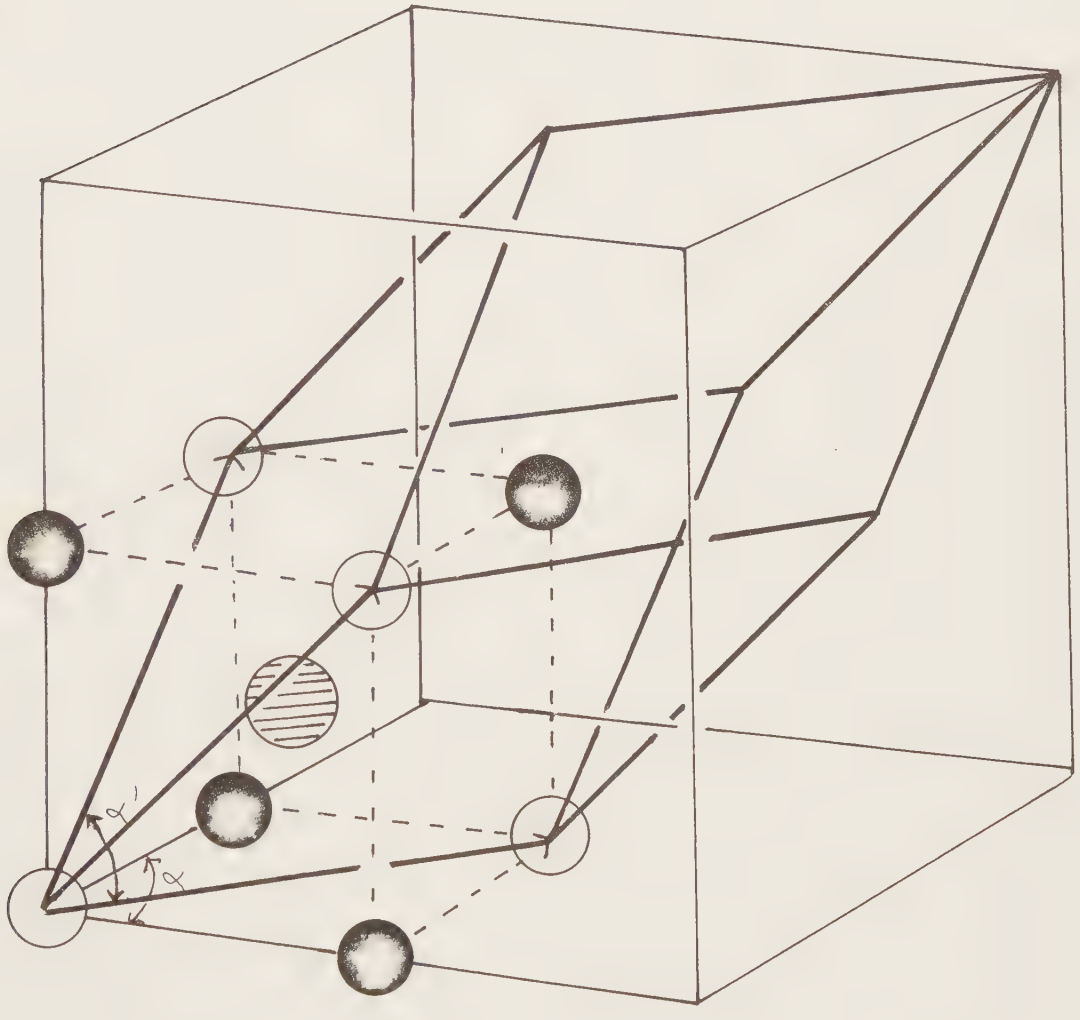
La maille cryolithe peut elle-même subir une déformation quadratique, rhomboédrique, orthorhombique ou monoclinique.

b - La maille à définir, représentée par la figure I-3 peut être rhomboédrique multiple d'ordre deux de la pseudo-maille pérovskite, elle-même, rhomboédrique dont l'importance de la déformation peut être chiffrée par la valeur du terme $\cos\alpha$. Les axes de cette maille multiple sont les diagonales, $A = 2a\cos\left(\frac{\alpha}{2}\right)$ des faces du cube déformé qui font entre elles un angle α' tel que,

$$\alpha' = \text{Arc cos}\ \ (1 + \cos^3\alpha)\ \ /2\ (1 + \cos\alpha)$$

c - Une autre possibilité est une maille quadratique, représentée par la figure I-4, multiple d'ordre quatre de la pseudo-maille, elle-même, quadratique dont la valeur de l'expression $\left(\frac{c}{a} - 1\right)$ donne l'importance de la déformation. Cette maille multiple s'obtient en considérant deux diagonales $A = a\sqrt{2}$ de la base carrée de la maille pérovskite déformée ; le troisième paramètre $C = 2c$, normal aux deux autres est double du paramètre c du cube déformé.

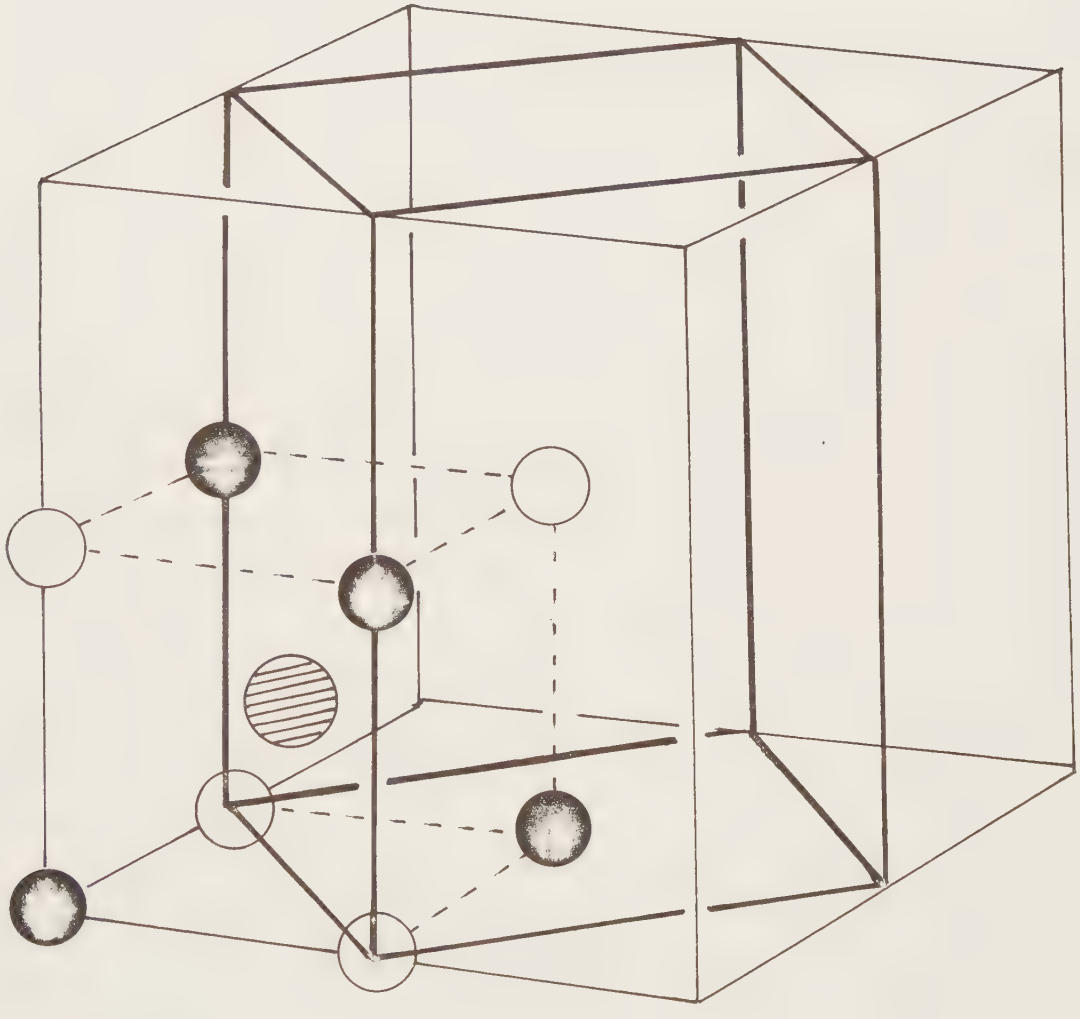
Figure I-3 : Relation entre la maille simple pérovskite rhomboédrique et la maille multiple d'ordre deux rhomboédrique .



——— et - - - - Maille simple pérovskite

Maille multiple rhomboédrique

Figure I-4 : Relation entre la maille simple pérovskite quadratique et la maille multiple d'ordre quatre quadratique .



—— et - - - - Maille simple pérovskite

▬▬▬ Maille multiple pérovskite

d - Il peut également se présenter une maille orthorhombique, représentée par la figure I-5, multiple d'ordre quatre de la maille de base pérovskite pseudo-monoclinique ($a = c > b$, $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$) dont l'importance de la déformation peut être chiffrée par la valeur des deux expressions cos et $y = \left(\frac{b}{a \sin \beta} - 1\right)$. Les axes de la maille multiple sont les deux diagonales de la base $A = 2a \cos\left(\frac{\beta}{2}\right)$ et $B = 2a \sin\left(\frac{\beta}{2}\right)$ du cube déformé, le troisième paramètre C, normal aux deux autres est double du paramètre b, $C = 2b$ de la maille pérovskite.

e - La maille multiple peut être aussi monoclinique, multiple d'ordre quatre de la maille pérovskite pseudo-triclinique ($a = c > b$, $\alpha = \gamma \neq 90° \neq \beta$). Les paramètres de cette maille multiple sont identiques à ceux de la précédente mais avec $\beta' \approx 90°$ tel que,

$$\beta' = \text{Arc cos}\left(\frac{\cos\alpha}{\cos\left(\frac{\beta}{2}\right)}\right)$$

f - La distribution ordonnée de type 1-2 entre les cations Sr^{II}/Ta^{V} dans le sous-réseau B, amène à définir une maille hexagonale, multiple au moins d'ordre trois de la maille pérovskite rhomboédrique. La figure I-6 donne la relation entre la pseudo-maille pérovskite et la maille multiple hexagonale dont l'axe $\vec{c}$ est parallèle à l'axe ternaire (diagonale principale) de la maille pérovskite ; deux cations Ta^{V} pour un cation Sr^{II} occupent certains sites octaèdriques délimités par l'empilement cubique compact BaO_3. Ceci a été proposé par Galasso (I-2) dans le cas de la phase pérovskite ternaire $Ba_3Ta_2^{V}Sr^{II}O_9$.

III - 3 - Conditions d'existence de la structure pérovskite

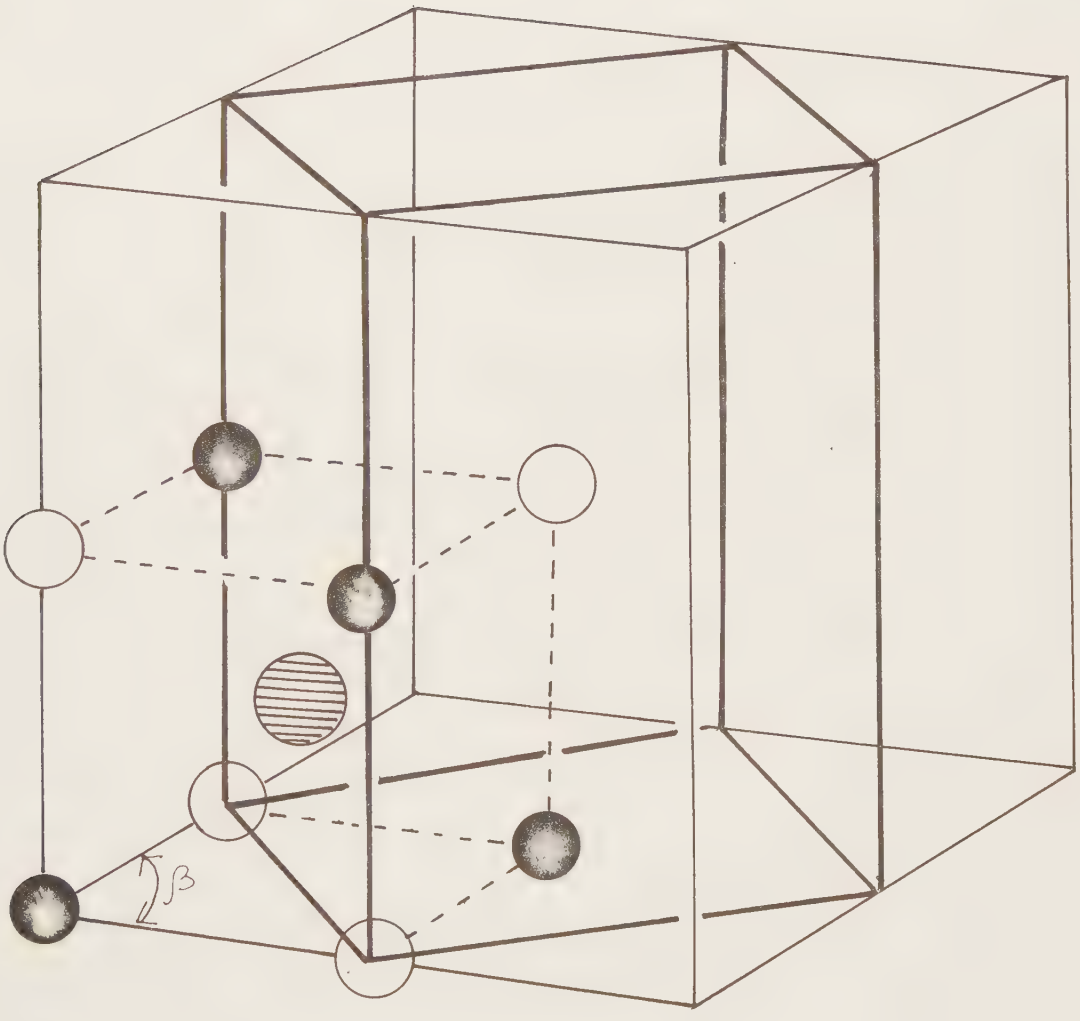
Dans la maille simple pérovskite contenant une unité ABO_3, le contact entre les cations A et B et l'atome d'oxygène dans le plan (110) représenté par la figure I-7 a lieu si rigoureusement que,

$$R_A + R_O = \sqrt{2}\,(R_B + R_O)$$

En fait, le facteur de tolérance t de Goldschmidt (I-3) déduit de la précédente relation ,

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}\,(R_B + R_O)$$

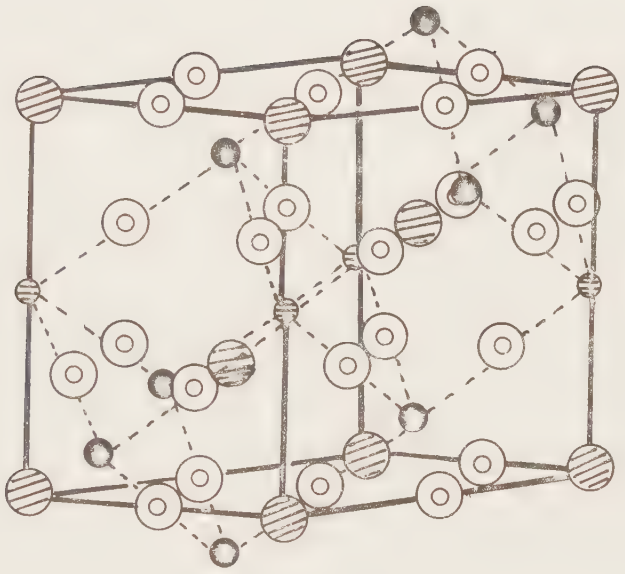
Figure I-5 : Relation entre la maille simple pérovskite pseudo-monoclinique (a=c) et la maille multiple d'ordre quatre orthorhombique .

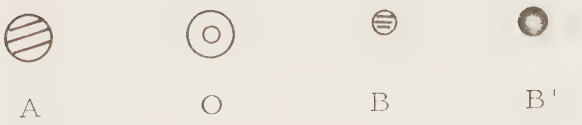


——— et - - - Maille simple pérovskite

——— Maille multiple orthorhombique

Figure I-6 : Relation entre la maille simple pérovskite rhomboédrique et la maille multiple d'ordre trois hexagonale .

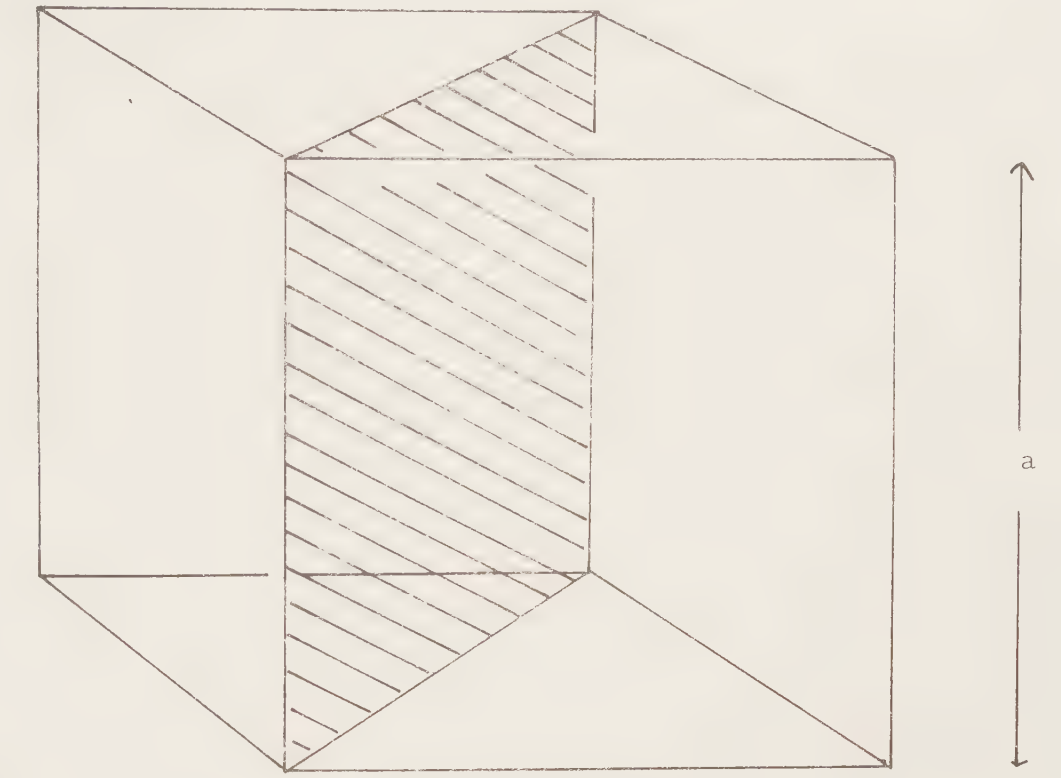


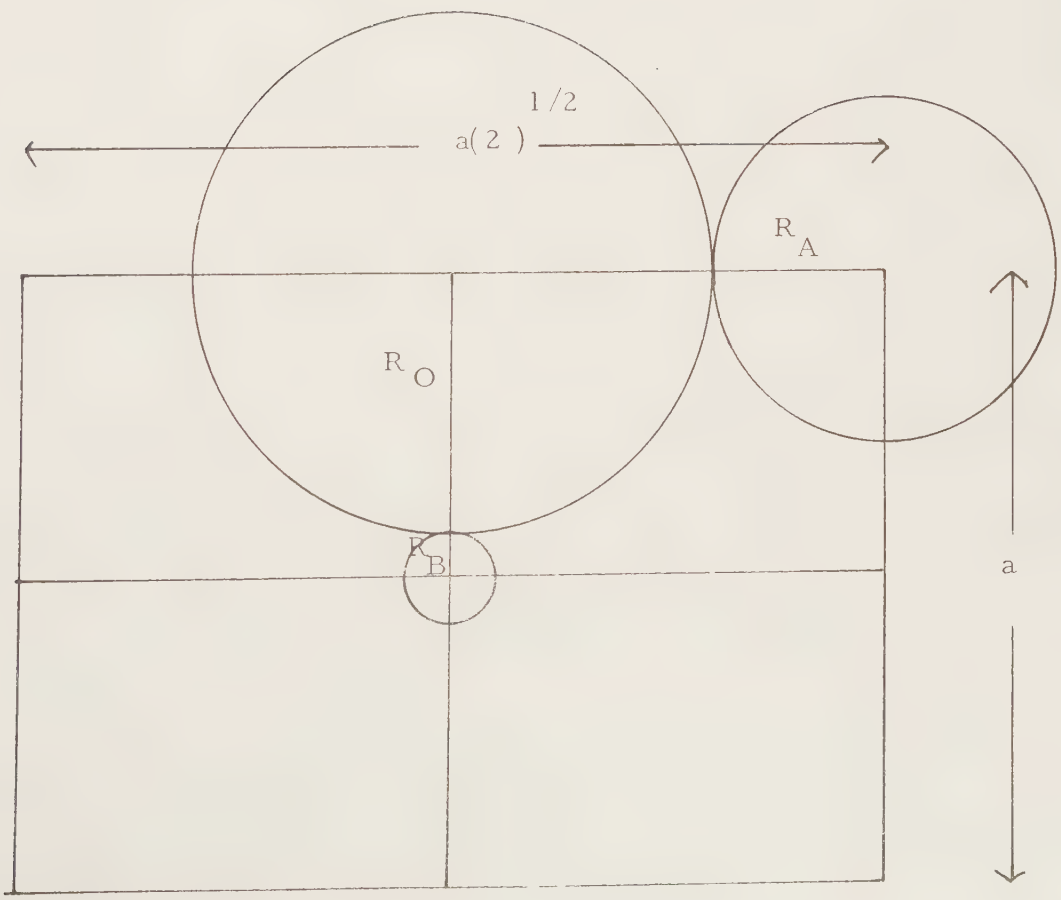


- - - - - Maille simple pérovskite

——— Maille multiple d'ordre trois hexagonale

Figure I-7 : Disposition des atomes A , B et O dans le plan (110) de la maille pérovskite.





peut donner souvent des prévisions sur l'existence de la phase pérovskite ABO_3 à partir des dimensions des cations A et B mis en jeu : la valeur de t ainsi calculée doit être suffisamment proche de l'unité : $0.80 \lessapprox t \lessapprox 1.05$.

Cette relation a été étendue aux pérovskites ternaires associant plusieurs cations de nature et de valence différentes sur leurs sites respectifs en remplaçant R_A et R_B par la moyenne arithmétique pondérée des rayons des cations peuplant chaque type de sites métalliques.

Il faut élargir cependant ces valeurs limites de t pour tenir compte de l'existence d'autres phases pérovskites ternaires : $0.72 \lessapprox t \lessapprox 1.06$. Mais si l'on admet ces limites, elles conviennent aussi à d'autres types structuraux (ilménite, corindon, aragonite) et la notion de facteur géométrique t de prévision perd de son intérêt.

Un autre mode de prévision de la structure pérovskite des oxydes mixtes ABO_3 en fonction des dimensions des cations A et B, proposé par Roth (I-4) a été repris par Fesenko et collaborateurs (I-5) dans le cadre des pérovskites "multiples". Sur un diagramme représenté par la figure I-8 on porte en ordonnée et en abcisse la moyenne arithmétique R_A et R_B des rayons des cations des sites A et B. Les domaines correspondants aux différents types structuraux dont la structure pérovskite, sont ainsi délimités. Les pérovskites ternaires satisfont ainsi aux relations suivantes.

$$R_A \gtrapprox 0.90 \text{ Å}$$

$$0.51 \text{ Å} \lessapprox R_B \lessapprox 1.10 \text{ Å}$$

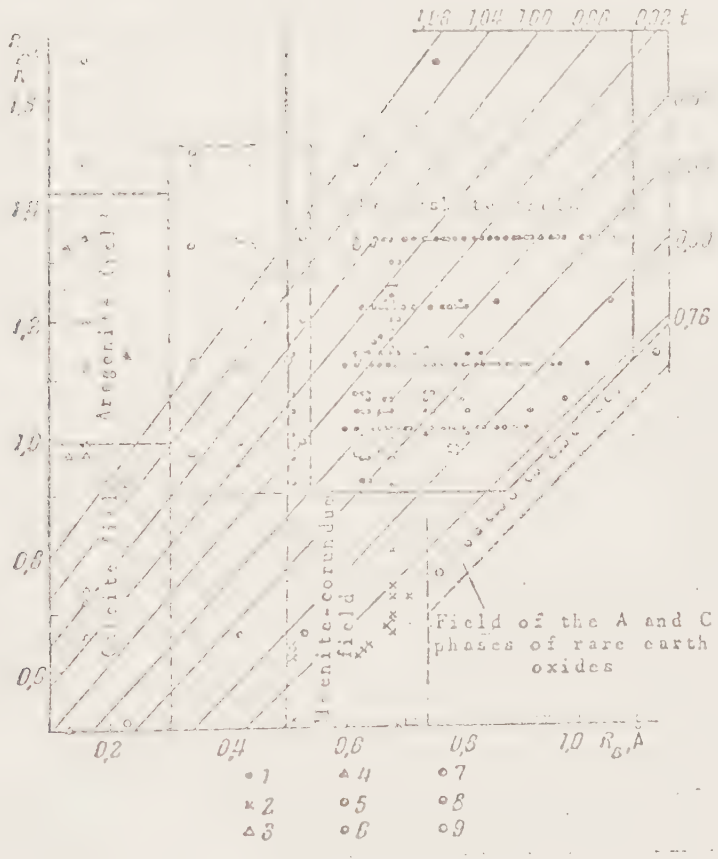
$$R_A \gtrapprox R_B$$

Cependant ceci ne semble pas résoudre l'existence de pérovskites ternaires récemment obtenus et comportant de "gros" cations bivalents alcalino-terreux ou trivalents de terres rares dans les sites octaèdriques de faibles dimensions relatives. Par ailleurs, l'interférence de la structure pérovskite avec celle de type titanate de baryum hexagonal reste inexpliquée.

4 - Structure de type titanate de baryum hexagonal

Le mode d'enchainement des octaèdres BO_6 dans la structure

Figure I-8 : Domaine d'existence des différentes structures des composés de type $A B O_3$ (en abcisses et en ordonnées , valeurs du rayon moyen des cations A et B : R_A et R_B)



1 pérovskite

2 ilménite-corindon

3 calcite

4 aragonite

5 type $Na Cl O_3$ et $K Br O_3$

6 Wollastonite

7 Enstatite

8 Phases A et C des oxydes de terre rare

9 Autres phases

d'après FESENKO et al (I- 5)

de type titanate de baryum hexagonal (de paramètres A $\approx$ 6 Å et C $\approx$ 14 Å) ainsi que dans la structure pérovskite est représentée par la figure I.-9 .

A la différence de la structure pérovskite pouvant être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 échangeant leurs sommets, la structure de type titanate de baryum hexagonal comporte des paires d'octaèdres B_2O_9 mettant en commun leurs faces associant à leur tout leurs sommets avec des octaèdres isolés BO_6. Deux modes de classement sont possibles dans les sites cationiques B des oxydes multiples ainsi obtenus :

a - Ordre à longue distance de type 1-1 pour lequel les cations B qui interviennent dans les paires d'octaèdres sont identiques : modèle BB.

b - Ordre à longue distance de type 1-2 pour lequel les cations B qui interviennent dans les paires d'octaèdres B_2O_9 sont de nature différente : modèle BB'.

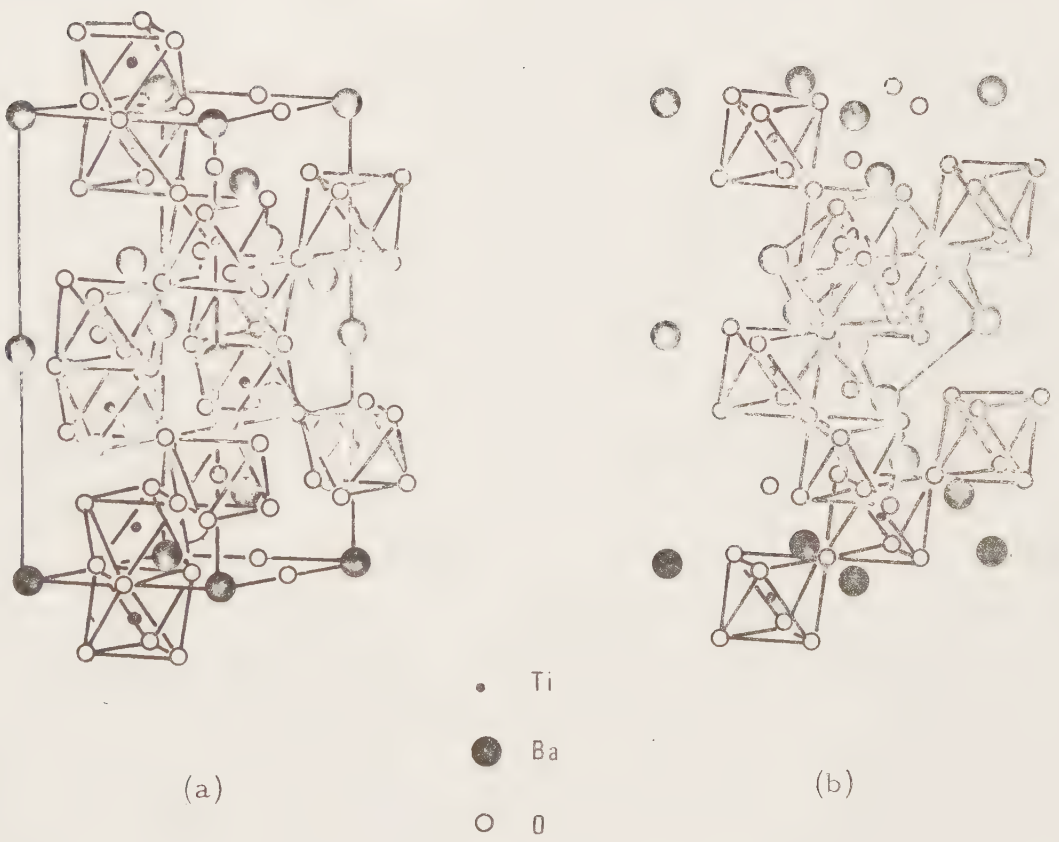
Selon Blasse (I-6) le rapport R(100/101) de l'intensité des réflexions d'indices de Miller 100 et 101 obtenus sur les diagrammes de Debye et Scherrer peut lever cette indétermination.

Le passage de la structure pérovskite à celle de type titanate de baryum hexagonal a été également étudié par le même auteur. Il semble que la polarisabilité des cations A^{II} ainsi que la dimension et la configuration électronique des cations B (dont la présence d'électrons d) déterminent le mode d'enchainement des octaèdres BO_6.

5 - Structure pyrochlore

La structure pyrochlore se déduit de la structure fluorine CaF_2, par formation de lacunes dans le réseau d'anions et par un établissement d'un ordre à longue distance dans la répartition d'une part des cations et d'autre part des ions oxygène et des lacunes du réseau anionique. Ceci amène à définir une maille unité de paramètre double de celui de la pseudo-maille fluorine. On aboutit ainsi à une maille cubique à faces centrées dont la longueur de l'arête est voisine de 10.5 Å et qui contient huit groupements formulaires $A_2B_2O_7$. Les positions idéales des atomes dans cette maille à faces centrées de groupe spatial Fd^3m - O_h^7 sont :

Figure I-9 : Enchainement des octaèdres B O_6 dans la structure pér... ainsi que dans la structure de type titanate de baryum hexagonal .



(a) Structure de type titanate de baryum hexagonal

(b) Structure de type pérovskite

- A en 16 (d) : $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$;
  (+ translations d'un réseau c.f.c)

- B en 16 (c) : 0 0 0 ; 0 $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$ 0 ;
  (+ translations)

- O en 8 (b) : $\frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}$; $\frac{5}{8}\ \frac{5}{8}\ \frac{5}{8}$;
  (+ translations)

- O en 48 (f) : $\pm$ (u $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}$ u $\frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$ u ; $\frac{1}{4}$ u $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}$; $\frac{1}{8}\ \frac{1}{4}$ - u $\frac{1}{8}$;
  $\frac{1}{8}\ \frac{1}{8}\ \frac{1}{4}$ - u) (+ translations).

Les sites cationiques A délimités par huit atomes d'oxygène logent les gros cations A tandis que les sites B octaèdriques, les cations B plus petits.

Il existe des règles d'extinction spécifiques de la structure pyrochlore, plus strictes que les conditions permises par le groupe d'espace Fd^3m. En effet, dans les raies de diffraction R.X de la structure pyrochlore, la contribution au facteur de structure pour une réflexion donnée peut être soit purement anionique, soit purement cationique, soit mixte.

La maille cubique idéale pyrochlore peut, elle-même, subir une déformation quadratique, rhomboédrique, orthorhombique ou monoclinique. La déformation de cette maille est en relation avec la valeur du paramètre u de position des atomes d'oxygène occupant les positions 48 (f).

Les composés de type pyrochlore sont le plus souvent non-stoéchiométriques : le domaine d'homogénéité s'étend de part et d'autre de la composition stoechiométrique : en effet, le septième oxygène ainsi que certains ions A peuplant les sites délimités par le réseau d'octaèdres BO_6 associant leurs sommets ne semblent pas nécessaires à la stabilité de ce type structural.

III - OXYDES TERNAIRES $Pb_2M^VM^{III}O_6$ AVEC $M^V = Nb^V$ ou Ta^V

1 - Structure des phases obtenues

A partir des mélanges d'oxydes en proportion devant conduire à un composé $Pb_2M^VM^{III}O_6$ avec $M^V = Nb^V$ ou Ta^V, différents auteurs obtiennent pour une même composition ; le plus souvent une phase pérovskite parfois une phase pyrochlore ou encore un mélange de ces deux phases (I-8).

Les identifications de phases sont effectuées à l'aide de la diffraction des R. X par les poudres ou par des monocristaux préparés par la méthode du fondant en utilisant PbO ou un mélange PbO et PbF_2 comme solvant (I-9).

Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I- 2 .Les diagrammes de R. X sont souvent indicés dans une maille pérovskite simple à cause de la distribution statistique des deux cations M^V/M^{III} dans le sous-réseau B.

Peu de renseignements sont donnés sur la surstructure de ces phases pérovskites ternaires. Cependant, Ismailzade (I-10) souligne l'importance relative des raies de surstructure de $Pb_2Ta^VSc^{III}O_6$ par rapport à celles de son homologue où Nb^V remplace Ta^V. Ceci semblerait indiquer que le degré d'ordre à longue distance dans la distribution des deux cations Ta^V/Sc^{III} en position B est relativement élevé par rapport à celui de Nb^V/Sc^{III}. Toutefois, la différence relativement faible des facteurs de diffusion atomique des deux cations Nb^V et Sc^{III} peut être également à l'origine de la faiblesse des raies de surstructure pour ce dernier composé.

Par ailleurs, la déformation de cette maille cubique des pérovskites ternaires $Pb_2M^VM^{III}O_6$ tels que $M^V = Nb^V$ ou Ta^V apparait d'autant plus importante que la dimension du cation trivalent M^{III} augmente ; ainsi les phases comportant des cations M^{III} de terres rares comme Ho^{III}, Yb^{III} ou Lu^{III} sont indicés dans une maille simple pérovskite à déformation pseudo-monoclinique(a=c) .

TABLEAU I-2 : PEROVSKITES TERNAIRES $Pb_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V}

avec, C = Cubique, R = Rhomboédrique

T = Quadratique M = Monoclinique

Composé	Symétrie de la maille	Paramètre de la maille	Mode de classement des cations M^{V}/M^{III}	Références
$Pb_2Ta^{V}Sc^{III}O_6$	C	$a = 4.07_2$ Å	D.S	(I-9), (I-10)
$Pb_2Nb^{V}Sc^{III}O_6$	T	$a = 4.07_4$ $c = 4.083$	D.S	(I-9), (I-10)
	R	$a = 4.072_8$ $\alpha = 89°53'$	D.S	(I-23)
$Pb_2Ta^{V}Fe^{III}O_6$	C	$a = 4.011$	D.S	(I-10)
$Pb_2Nb^{V}Fe^{III}O_6$	R	$a = 4.01_4$ $\alpha = 89°55'$	D.S	(I-11)
$Pb_2Nb^{V}In^{III}O_6$	C	$a = 4.11$	D.S	(I-11)
$Pb_2Nb^{V}Ho^{III}O_6$	M	$a = c = 4.16$ $b = 4.106$ $\beta = 90°30$	D.S	(I-11)
$Pb_2Nb^{V}Yb^{III}O_6$	M	$a = c = 4.16$ $b = 4.0903$ $\beta = 90°41$	D.S	(I-11)
$Pb_2Nb^{V}Lu^{III}O_6$	M	$a = c = 4.15_2$ $b = 4.098$ $\beta = 90°39$		
$Pb_2Ta^{V}Lu^{III}O_6$	M	$a = c = 4.15_3$ $b = 4.107$ $\beta = 90°55$	D.S	(I-11)

2 - Propriétés diélectriques

Des travaux effectués soit sur des échantillons polycristallins frittés soit parfois sur des monocristaux ont permis à Smolenskii et Collaborateurs (I-12) (I-13) de montrer que les oxydes ternaires $Pb_2M^{V}M^{III}O_6$ sont ferroélectriques lorsque $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} et $M^{III} = Sc^{III}$ ou Fe^{III}.

IV - OXYDES TERNAIRES $A_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Ca^{II}$, Sr^{II} ou Ba^{II}, $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} ET M^{III} = CATION TRIVALENT

1 - Structure des phases obtenues

Dans la série $A^{II} = Ca^{II}$, Sr^{II} ou Ba^{II} les oxydes ternaires $A_2M^{V}M^{III}O_6$ associant les cations M^{V} = Nb ou Ta avec les cations trivalents M^{III}, celui-ci pouvant être des lanthanides, adoptent la structure pérovskite. Le mode de distribution des deux cations M^{V}/M^{III} dans le sous-réseau B amène à définir soit une maille simple pérovskite cubique ou déformée correspondant à une distribution statistique (notée D.S) soit une maille multiple résultant d'une distribution ordonnée (notée D.O). Quelques résultats sont rassemblés dans les tableaux I-3a, 3-b, 3-c, 3-d, et 3-e.

Les facteurs qui déterminent le mode de répartition des deux cations M^{V}/M^{III} sont nombreux. On peut envisager,

a - Les traitements thermiques

Ainsi par exemple, les phases pérovskites ternaires $Ba_2M^{V}M^{III}O_6$ préparés d'une part par Brixner (I-14) et d'autre part par Fesenko (I-15) sont indicés par rapport à une maille pérovskite simple cubique ou déformée, les deux cations Nb^{V}/M^{III} du sous-réseau B étant répartis au hasard ; les résultats acquis par Galasso et Darby (1-16) sont différents : ces derniers ont observé des raies supplémentaires de surstructure pour les mêmes composés préparés à température relativement élevée : les diagrammes de Debye et Scherrer sont indicés dans une maille cubique

TABLEAU I-3a : PEROVSKITES TERNAIRES $A_2M^VM^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} ET $M^V = Nb^V$ OU Ta^V.

Composé	Symétrie de la maille réelle	Paramètre de la maille réelle	Mode de classement des cations M^V/M^{III}	Références
$Ba_2Ta^VLa^{III}O_6$	C	a = 4.29 Å	D.S	(I-15)
	C	A = 8.62	D.O	(I.16)
	O	A = 8.611 B = 8.639 C = 8.764	D.O	(I-17)
$Ba_2Nb^VLa^{III}O_6$	R	a = 4.29 α = 90°18	D.S	(I-15)
	T	A = 8.607 C = 8.690	D.O	(I-16)
	T	a = 4.298 c = 4.337	D.S	(I-14)
$Ba_2Nb^VCe^{III}O_6$	C	a = 4.293	D.S	(I-14)
$Ba_2Ta^VPr^{III}O_6$	C	a = 4.27	D.S	(I-15)
$Ba_2Nb^VPr^{III}O_6$	C	a = 4.285	D.S	(I-14)
	C	a = 4.27	D.S	(I-15)

TABLEAU I-3b : PEROVSKITES TERNAIRES $A_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} ET $M^{V} = Nb^{V}$ OU Ta^{V}.

Composé	Symétrie de la maille réelle	Paramètre de la maille réelle	Mode de classement des cations M^{V}/M^{III}	Références
$Ba_2Ta^{V}Sm^{III}O_6$	C	A = 8.519 Å	D.O	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Sm^{III}O_6$	C	A = 8.518	"	(I-16)
$Ba_2Ta^{V}Eu^{III}O_6$	C	A = 8.506	"	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Eu^{III}O_6$	C	A = 8.507	"	(I-16)
$Ba_2Ta^{V}Gd^{III}O_6$	T	A = 8.487 C = 8.513	"	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Gd^{III}O_6$	C	A = 8.496	"	(I-16)
$Ba_2Nb^{V}Tb^{III}O_6$	C	a = 4.229	D.S	(I-14)
$Ba_2Ta^{V}Dy^{III}O_6$	C	A = 8.545	D.O	(I-20)

TABLEAU I-3c : PEROVSKITES TERNAIRES $A_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC M^{III} = Dy^{III} OU Ho^{III} OU Er^{III} OU Yb^{III} ET M^{V} = Nb^{V} OU Ta^{V}

Composé	Symétrie de la maille réelle	Paramètre de la maille réelle	Mode de classement des cations M^{V}/M^{III}	Références
$Ba_2Nb^{V}Dy^{III}O_6$	C	A = 8.437 Å	D.O	(I-16)
$Ba_2Ta^{V}Ho^{III}O_6$	C	A = 8.442	D.O	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Ho^{III}O_6$	C	a = 4.216	D.S	(I-14)
	C	A = 8.434	D.O	(I-16)
$Ba_2Ta^{V}Er^{III}O_6$	C	A = 8.423	D.O	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Er^{III}O_6$	C	a = 4.208	D.S	(I-14)
	C	A = 8.427	D.O	(I-16)
$Ba_2Ta^{V}Yb^{III}O_6$	C	A = 8.380	D.O	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Yb^{III}O_6$	C	a = 4.192	D.S	(I-14)
	C	A = 8.364	D.O	(I-20)

TABLEAU I-3d : PEROVSKITES TERNAIRES $A_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} ET $M^{V} = Nb^{V}$ OU Ta^{V}.

Composé	Symétrie de la maille réelle	Paramètres de la maille réelle	Mode de classement des cations M^{V} / M^{III}	Références
$Ba_2Ta^{V}Lu^{III}O_6$	C	A = 8.372 Å	D.O	(I-20)
$Ba_2Nb^{V}Lu^{III}O_6$	C	a = 4.187	D.S	(I-14)
	C	A = 8.364	D.O	(I-16)
$Sr_2Ta^{V}La^{III}O_6$	C	A = 8.29	D.O	(I-17)
	T	A = 5.841 C = 8.370	D.O	(I-18)
$Sr_2Ta^{V}Pr^{III}O_6$	T	A = 5.814 C = 8.364	D.O	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Pr^{III}O_6$	T	A = 5.810 C = 8.414	D.O	(I-18)
$Sr_2Ta^{V}Nd^{III}O_6$	R	A = 5.768 $\alpha' = 59°49$	D.O	(I-18)

TABLEAU I-3e : PEROVSKITES TERNAIRES $A_2M^{V}M^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} ET $M^{V} = Nb^{V}$ OU Ta^{V}.

Composé	Symétrie de la maille réelle	Paramètres de la maille réelle	Mode de classement des cations M^{V}/M^{III}	Références
$Sr_2Nb^{V}Nd^{III}O_6$	T	A = 5.768 Å C = 8.350 Å	D.O	(I-18)
$Sr_2Ta^{V}Sm^{III}O_6$	R	A = 5.873 α = 59°31	D.O	(I-18)
$Sr_2Ta^{V}Y^{III}O_6$	R	A = 5.825 α = 59°46	D.O	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Y^{III}O_6$	R	A = 5.802 α = 59°51	D.O	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Cr^{III}O_6$	C	A = 7.87	D.O	(I-3)
$Sr_2Ta^{V}Mn^{III}O_6$	C	a = 3.986	D.S	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Mn^{III}O_6$	C	a = 3.949	D.S	(I-18)
$Sr_2Ta^{V}Fe^{III}O_6$	T	a = 3.960 c = 3.981	D.S.	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Fe^{III}O_6$	T	a = 3.952 c = 3.972	D.S	(I-18)
$Sr_2Nb^{V}Co^{III}O_6$	C	a = 3.93	D.S	(I-18)

à faces centrées, multiple d'ordre huit de la pseudo-maille pérovskite Les auteurs pensent que pour les oxydes ternaires synthétisés à température relativement basse, les dimensions des "microdomaines" ordonnés sont faibles et les raies de surstructure qui deviennent diffuses sont inobservables.

b - La dimension du cation M^{III}

Ainsi, les composés $A_2M^{V}M^{III}O_6$ avec $A^{II} = Sr^{II}$ ou Ba^{II} et $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} mettant en jeu des cations trivalents M^{III} de faibles dimensions sont rapportées souvent à une maille simple pérovskite cubique ou déformée à cause de la distribution statistique des deux cations M^{V}/M^{III} en position B. Il faut d'ailleurs signaler que parmi ces composés, ceux contenant les cations $M^{III} = Mn^{III}$, Ni^{III} (configuration bas-spin) subissent une déformation quadratique attribuable à l'effet Jahn Teller : la configuration électronique à symétrie non sphérique de certains cations favoriserait en effet une distorsion tétragonale de la maille cubique par déformation de l'entourage octaédrique BO_6.

Lorsqu'ils comportent un cation trivalent M^{III} de grandes dimensions comme ceux de terres rares, ces mêmes phases sont rapportées souvent à une maille multiple pérovskite à cause de la distribution ordonnée des deux cations M^{V}/M^{III} sur le site B. Les résultats acquis dans la série $Ba_2Nb^{V}M^{III}O_6$ où M^{III} est un cation trivalent tel que ceux des lanthanides, ont permis de chiffrer un paramètre qui détermine la répartition ordonnée des cations dans le sous-réseau B. Ce facteur de taille $\Delta R_B/R_B$, défini à partir de la différence ΔR_B de rayon ionique des deux cations M^{V}/M^{III} en position B ainsi que de leur rayon ionique moyen R_B, se situe entre 7 et 17 %. Les enregistrements des diagrammes de diffraction de rayons X à haute température effectués pour les composés $Ba_2Nb^{V}Nd^{III}O_6$ et $Ba_2Nb^{V}Lu^{III}O_6$ n'ont pas permis de suivre la transformation ordre-désordre des deux cations Nb^{V}/Nd^{III} ou Nb^{V}/Lu^{III} en position B.

Par ailleurs la déformation de la pseudo-maille pérovskite apparait d'autant plus importante que la dimension du cation A^{II} diminue de

Ba^{II} à Sr^{II} et Ca^{II} pour les mêmes cations M^{V} et M^{III}. En effet, les cations A^{II} de faibles dimensions qui remplissent "mal" les lacunes délimitées par le réseau d'octaèdres BO_6 auront tendance à se déplacer suivant certaines directions privilégiées compatibles avec les éléments de symétrie du système cristallin considéré, ce qui contribue à la déformation de la maille pérovskite. Les gros cations trivalents M^{III} de terres rares occupant les sites octaèdriques de faibles dimensions semblent favoriser également la déformation de cette maille.

2 - Propriétés diélectriques

La polarisabilité relativement importante de certains cations dont Bi^{III} ou Ba^{II} associée à la déformation rhomboédrique (souvent rencontrée dans les pérovskites ferroélectriques) de la maille pérovskite ont incité Viskov et collaborateurs (I-19) à étudier en fonction de la température la variation de la perméabilité diélectrique D des composés $Ba_2M^{V}Bi^{III}O_6$ pour $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V}. Les auteurs pensent que ces composés sont ferroélectriques et que les transitions de phase ferro-paraélectrique sont diffuses à cause de la variation de la conductivité électrique au voisinage de la température de Curie, de la distribution statistique des deux cations M^{V}/M^{III} en position B, de la présence des domaines ferroélectriques de dimensions variables ainsi que des tensions internes inhomogènes.

3 - Propriétés optiques

La matrice cristalline $Ba_2M^{V}M^{III}O_6$ dopée par un ion de terre rare (de l'ordre de 0.1 % en mole de La_2O_3) peut émettre un rayonnement laser dans l'infra-rouge (I-20) (I-21). Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I-4. La matrice cristalline a été choisie dans la série des pérovskite ternaires $Ba_2M^{V}M^{III}O_6$ à cause de la symétrie relativement élevée des sites cationiques. Les ions dopants sont essentiellement des cations de terres rares qui possèdent des niveaux d'énergie bien définis lorsqu'ils sont introduits dans les solides car dans la série des terres rares, l'effet d'écran est si marqué que l'addition d'électrons sur l'orbitale 4f modifie à peine l'énergie relative des orbitales (n-1)d. Par ailleurs, le relevé du spectre d'émission ou d'excitation de l'ion dopant peut donner des indications sur le nombre de sites cristallographiques occupés par le terre rare, sur la symétrie du site ponctuel (I-21) et sur la nature de la liaison supportée par l'élément de terre

TABLEAU I-4 : EMISSION LASER DES CATIONS DE TERRES RARES INTRODUITS DANS LA MATRICE CRISTALLINE $Ba_2M^{V}M^{III}O_6$.

Matrice cristalline	ion dopant	Composé	Longueur d'onde émise (en mμ)	Références
$Ba_2Ta^{V}La^{III}O_6$	Nd^{III}	$Ba_2Ta^{V}La^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	1.06	(I-20)
$Ba_2Ta^{V}Gd^{III}O_6$	Nd^{III}	$Ba_2Ta^{V}Gd^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	1.06	"
$Ba_2Ta^{V}Y^{III}O_6$	"	$Ba_2Ta^{V}Y^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	"	"
$Ba_2Ta^{V}La^{III}O_6$	"	$Ba_2Ta^{V}Lu^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	"	"
$Ba_2Ta^{V}In^{III}O_6$	"	$Ba_2Ta^{V}In^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	"	"
$Ba_2Ta^{V}Sc^{III}O_6$	"	$Ba_2Ta^{V}Sc^{III}_{0.96}Nd^{III}_{0.04}O_6$	"	"
$Ba_2Ta^{V}Y^{III}O_6$	Sm^{III}	$Ba_2Ta^{V}Y^{III}_{0.96}Sm^{III}_{0.04}O_6$	0.70	"
$Ba_2Ta^{V}Y^{III}O_6$	Yb^{III}	$Ba_2Ta^{V}Y^{III}_{0.96}Yb^{III}_{0.04}O_6$	1.21	"

rare ainsi que sur sa coordinence.

V - OXYDES TERNAIRES $A_2^{II}Sb^{V}M^{III}O_6$

1 - Structure des phases obtenues

Les oxydes ternaires $A_2^{II}Sb^{V}M^{III}O_6$ tels que $A^{II} = Sr^{II}$ ou La^{II} sont le plus souvent isostructuraux de leurs homologues mettant en jeu des cations Nb^{V} ou Ta^{V}. Cependant si $A^{II} = Ba^{II}$ on peut aboutir suivant la dimension et la configuration électronique du cation M^{III} soit à une structure de type titanate de baryum hexagonal, soit à une structure pérovskite. Quelques résultats sont rassemblés dans le tableau I-5.

VI - SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Pb_2(M^{V}_{0,5}M^{III}_{0,5})_{2-x}M^{IV}_{x}O_6$ AVEC $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V} et $M^{IV} Ti^{IV}$, Zr^{IV} ou Hf^{IV}.

1 - Structure des phases obtenues

Les propriétés ferroélectriques du composé $Pb_2Nb^{V}Sc^{III}O_6$ ont incité Jhonson et Collaborateurs (I-22) à étudier les systèmes quaternaires $Pb_2(Nb^{V}_{0,5}Sc^{III}_{0,5})_{2-x}M^{IV}_{x}O_6$ pour $0 \leqslant x \leqslant 2$. Ces auteurs ont noté que le taux de remplacement X et la température de Curie varient dans le même sens et que cette dernière augmente aussi quand on remplace Ti^{IV} par Zr^{IV} puis par Hf^{IV}. Les résultats de ces auteurs concernant le système $Pb_2(Nb^{V}_{0,5}Sc^{III}_{0,5})_{2-x}Ti^{IV}_{x}O_6$ sont comparables à ceux des titano-zirconates de plomb, $Pb_2(Ti^{IV}, Zr^{IV})O_3$ mais sont différents de ceux obtenus par Tennery et collaborateurs (I-23). Ces derniers auteurs ont observé une phase pérovskite rhomboédrique pour $0 \leqslant x \leqslant 0.50$ puis une phase également pérovskite mais à déformation quadratique pour $0.90 \leqslant x \leqslant 2$. La différence entre ces divers résultats est attribuée selon les auteurs, aux conditions expérimentales de préparation.

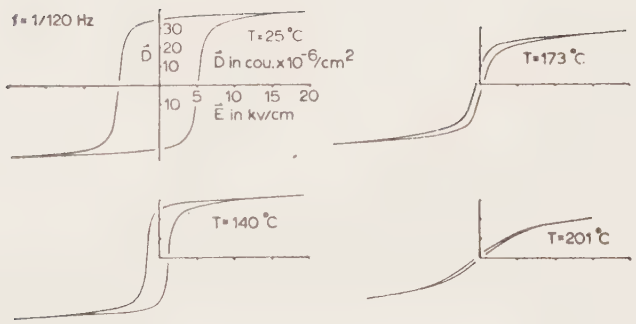
2 - Propriétés diélectriques et piezoélectriques

Une étude systématique de la variation du coefficient de couplage planaire et de la fréquence de vibration vadiale a été entreprise en fonction de la composition X de la phase $Pb_2(Nb^{V}_{0,5}Sc^{III}_{0,5})_{2-x}Ti^{V}_{x}O_6$ ainsi que l'étude de la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température.

TABLEAU I-5 : OXYDES TERNAIRES $A_2Sb^{V}M^{III}O_6$ AVEC $A^{II} = Ca^{II}, Sr^{II}$ ou Ba^{II}.

Composé	Type structural	Symétrie de la maille	Paramètres de la maille	Mode de classement des cations M^{V}/M^{III}	Références
$Ba_2Sb^{V}Fe^{III}O_6$	Titanate de baryum hexagonal	H	A = 5.79 Å C = 14.22 Å	D.O	(I-6)
$Ba_2Sb^{V}Co^{III}O_6$	"	H	A = 5.72 C = 14.00	"	"
$Ba_2Sb^{V}Rh^{III}O_6$	"	H	A = 5.78 C = 14.20	"	"
$Ba_2Sb^{V}In^{III}O_6$	Pérovskite	C	a = 4.13	D.S	"
$Ba_2Sb^{V}Gd^{III}O_6$	"	C	A = 8.44	D.O	"
$Sr_2Sb^{V}Rh^{III}O_6$	"	O	A = 5.77 C = 5.55 C = 7.99	D.O	"
$Sr_2Sb^{V}Ni^{III}O_6$	"	T			
$Sr_2Sb^{V}Fe^{III}O_6$	"	C	A = 7.90	D.O	"
$Sr_2Sb^{V}Mn^{III}O_6$	"	T	A = 7.86 C = 8.08	"	"
$Sr_2Sb^{V}Cr^{III}O_6$	"	C	A = 7.87	"	"

Figure I-10 : Pérovskite ternaire $Pb_2 Ti^{IV}_{2-x} (Nb^{V}_{0,5} Sc^{III}_{0,5})_x O_6$ avec x = 0,4



Cycle d'hystérésis diélectrique en fonction de la température

La figure I-10 représente une étude dynamique de la polarisation spontanée pour la solution solide $Pb_2Ti^{IV}_{1.6}(Nb^{V}_{0,5}Sc^{III}_{0,5})_{0.4}O_6$.

VII - CONCLUSION

Cette étude bibliographique a fait ressortir les différents types structuraux souvent rencontrés qui sont rassemblés dans le tableau I-6

Les oxydes ternaires ainsi obtenus adoptent une structure de type soit pyrochlore, soit le plus souvent pérovskite avec possibilité d'ordre à longue distance de type 1-1 ou de type 2-1 dans le sous-réseau B octaèdrique soit parfois hexagonal, analogue à celle de $BaTiO_3$ avec possibilité d'ordre à longue distance également.

Le mode de distribution des cations de la structure pérovskite sur leurs sites respectifs A ou B, indépendamment de leurs déplacements en dehors de leurs positions idéales amène à considérer soit la structure pérovskite simple cubique ou déformée (D.S : distribution statistique) soit une surstructure de la pseudo-maille pérovskite (D.O : distribution ordonnée).

Les divers types d'ordres à longue distance se présentant dans le sous-réseau B octaèdrique de quelques pérovskites ternaires types sont rassemblés dans le tableau I-7. Le mode de distribution des cations est déterminé essentiellement comme l'indique le tableau I-8 par la différence de charge des cations qui occupent le même sous-réseau ainsi que par leur différence de rayon ionique. Les forces de répulsion de type coulombien qui contribuent grandement au classement ordonné des cations semblent être à l'origine de ceci. De plus les traitements thermiques (température, temps de frittage et mode de trempe) en agissant sur la taille des micro-domaines "ordonnés" jouent aussi un rôle important. Ainsi, les oxydes ternaires à base de plomb, préparés à température relativement basse à cause des pertes en PbO , sont le plus souvent de type désordonné.

TABLEAU I-6 - DIFFERENTS TYPES STRUCTURAUX SOUVENT RENCONTRES

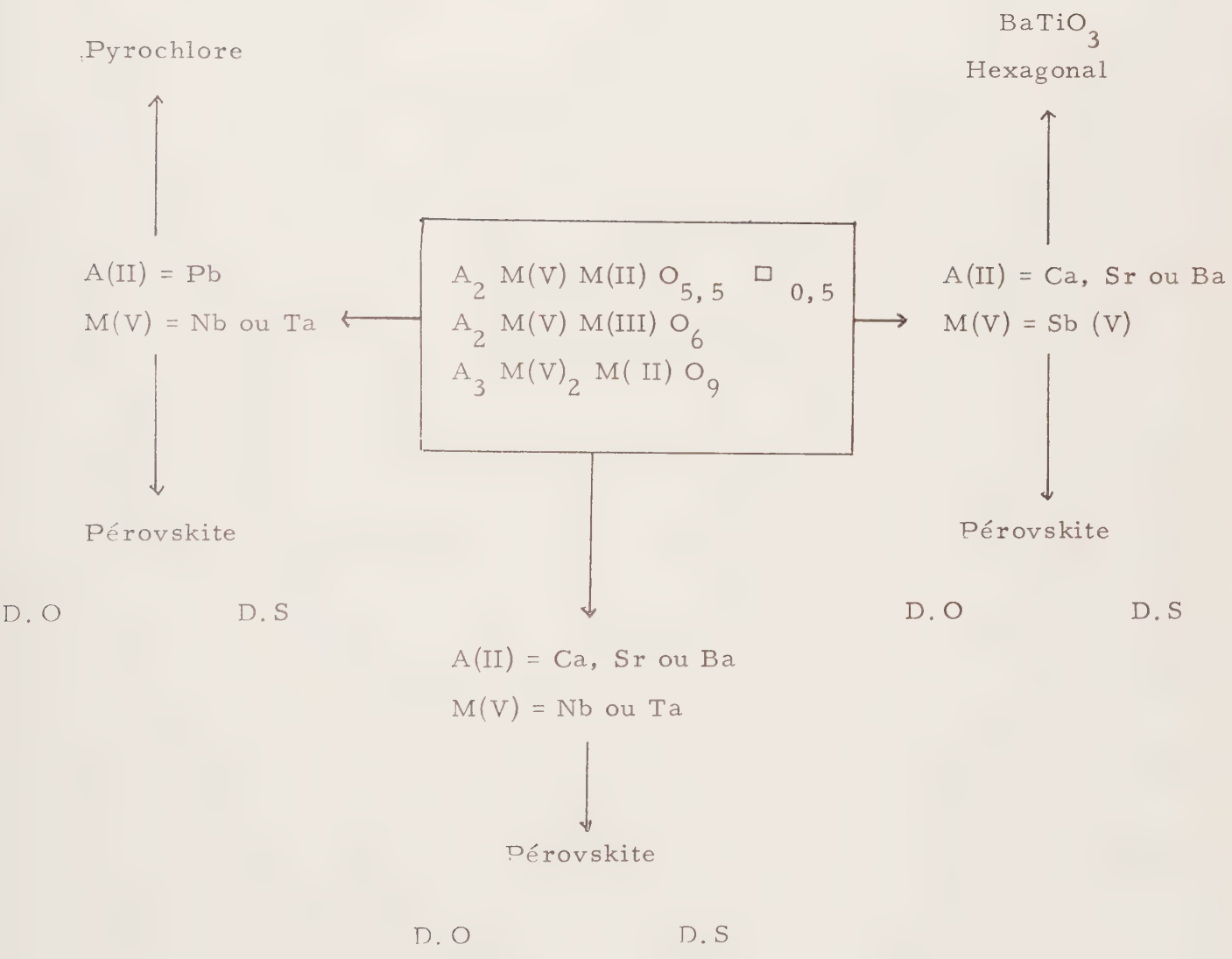


TABLEAU I - 7 : TYPES D'ORDRES DANS LES PEROVSKITES TERNAIRES

	Répartition cationique		Symétrie	Maille	Groupe spatial	Positions des cations	Exemples
	C.N. 12	C.N. 6					
Pérovskites non ordonnés	Sites (A)	Sites (B)	C.S (cubique simple)	$a \approx a_0$	Pm3m	A en (a) B en (b)	$Sr_2Nb^{V}Co^{III}O_6$ (I-18)
Ordre 1-1 sur les sites octaèdriques	$_2$(A)	B/B'	C.F.C (cubique à faces centrées)	$A \approx_2 a_0$	Fm3m - O_h^5	A en 8(c) B en 4(b) B' en 4(a)	$Ba_2Ta^{V}Yb^{III}O_6$ (I-20)
			T (quadratique)	$A=C \approx a_o\sqrt{2}$ $B = 2a_o$			$Sr_2Ta^{V}Pr^{III}O_6$ (I-18)
			R (Rhomboédrique)	$A \approx a_o\sqrt{2}$ 60°			$Sr_2Ta^{V}Nd^{III}O_6$ (I-18)
			O (Orthorhombique	$A \approx a_o\sqrt{2}$ $B \approx a_o\sqrt{2}$ $C = 2a_o$			$Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ (II-1)
			M (monoclinique)	$A \approx a_o\sqrt{2}$ $B \approx a_o\sqrt{2}$ $C = 2a_o$ $\beta' \approx 90°$			$Ca_2Ta^{V}Tb^{III}O_6$ (II-1)
ordre 1-2 sur les sites octaèdriques	$_3$(A)	B/$_2$B'	H (Hexagonal)	$A \approx 6$ Å $C \approx 7$ Å	Pm31		$Ba_3Ta_2^{V}Sr^{II}O_9$ (I-2)

TABLEAU I-8 : COMPARAISON DE QUELQUES RESULTATS OBTENUS

Pérovskite ternaire	Différence de charge Δq des deux cations en position B	Différence de rayon ionique, ΔR des deux cations en position B	Mode declassement des deux cations en position B	Références
$Ba_2Nb(V)La(III)O_6$	2	0,45 Å	D.O	(I-16)
$Ba_2Ta(V)La(III)O_6$	2	0,45	D.S D.O	(I-14) (I-20)
$Ba_3Ta(V)_2Sr(II)O_9$	3	0,43	D.O	(I-2)
$Ba_2Nb(V)Lu(III)O_6$	2	0,23	D.O D.S	(I-16) (I-14)
$Ba_2Nb(V)Fe(III)O_6$	2	0,07	D.S	(I-16)

Par ailleurs, la déformation de la pseudo-maille pérovskite est d'autant plus importante que la dimension du cation A^{II} est faible. Les gros cations bivalents alcalins terreux et trivalents de terres rares peuplant les sites B octaèdriques de faibles dimensions semblent également favoriser la déformation de cette même maille. Récemment, Nakamura (I-24) a mis aussi en évidence une déformation pseudo-tricli-nique de la pseudo-maille pérovskite dans le cas des oxydes ternaires $Ba_2Ta^{V}M^{III}O_6$ pour lesquels M^{III} représente La^{III}, Ce^{III}, Pr^{III} ou Nd^{III}.

CHAPITRE II

Etude sur céramiques

I - INTRODUCTION

La bibliographie nous a permis de souligner l'importance des travaux effectués jusqu'à présent sur la démultiplication de valences pour les pérovskites $A^{II}B^{IV}O_3$ de par l'intérêt de leurs propriétés physiques (propriétés ferroélectriques, optiques ou magnétiques ....).

Cependant, il apparaissait au moment où nous entreprenions cette bibliographie que les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ n'avaient pas fait l'objet d'étude approfondie. Cette famille présente néanmoins un intérêt certain lorsque l'on considère les cations M^{III} trivalents de terres rares par numéro atomique croissant. En effet, à cause de la contraction lanthanidique, au début de la série, la dimension du cation trivalent M^{III} est supérieure à celle de Ca^{II} tandis que vers la fin, elle est inférieure à celle de Ca^{II}. Ceci conditionne une possibilité d'inversion analogue à celle des spinelles AB_2X_4 suivant les dimensions relatives des cations A et B.

Il nous a paru ainsi intéressant d'effectuer une étude sur les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ en considérant Nb^{V}, Ta^{V} ou Sb^{V} et des cations trivalents sont ceux des lanthanides. Nous comparerons nos résultats avec ceux d'un article récent (II-1) qui recoupe une partie de notre sujet.

Par extension, nous avons ensuite envisagé l'étude des systèmes quaternaires résumés dans le tableau II-1 pour lesquels les travaux effectués sont encore très limités à notre connaissance. Ce sont,

- les systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM^{V}La^{III}O_6$ et $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$ associant les mêmes cations pentavalents avec le plus gros cation de la série des lanthanides La^{III} pour $0 \leqslant x \leqslant 2$.

- puis pour $x = 1$, les oxydes quaternaires $CaSrM^{V}M^{III}O_6$ et $CaBaM^{V}M^{III}O_6$ mettant en jeu les mêmes cations pentavalents M^{V} avec d'autres cations trivalents M^{III} dont ceux des lanthanides. L'intérêt porte sur le mode de remplissage des sites cationiques A et B à cause de la contraction lanthanidique.

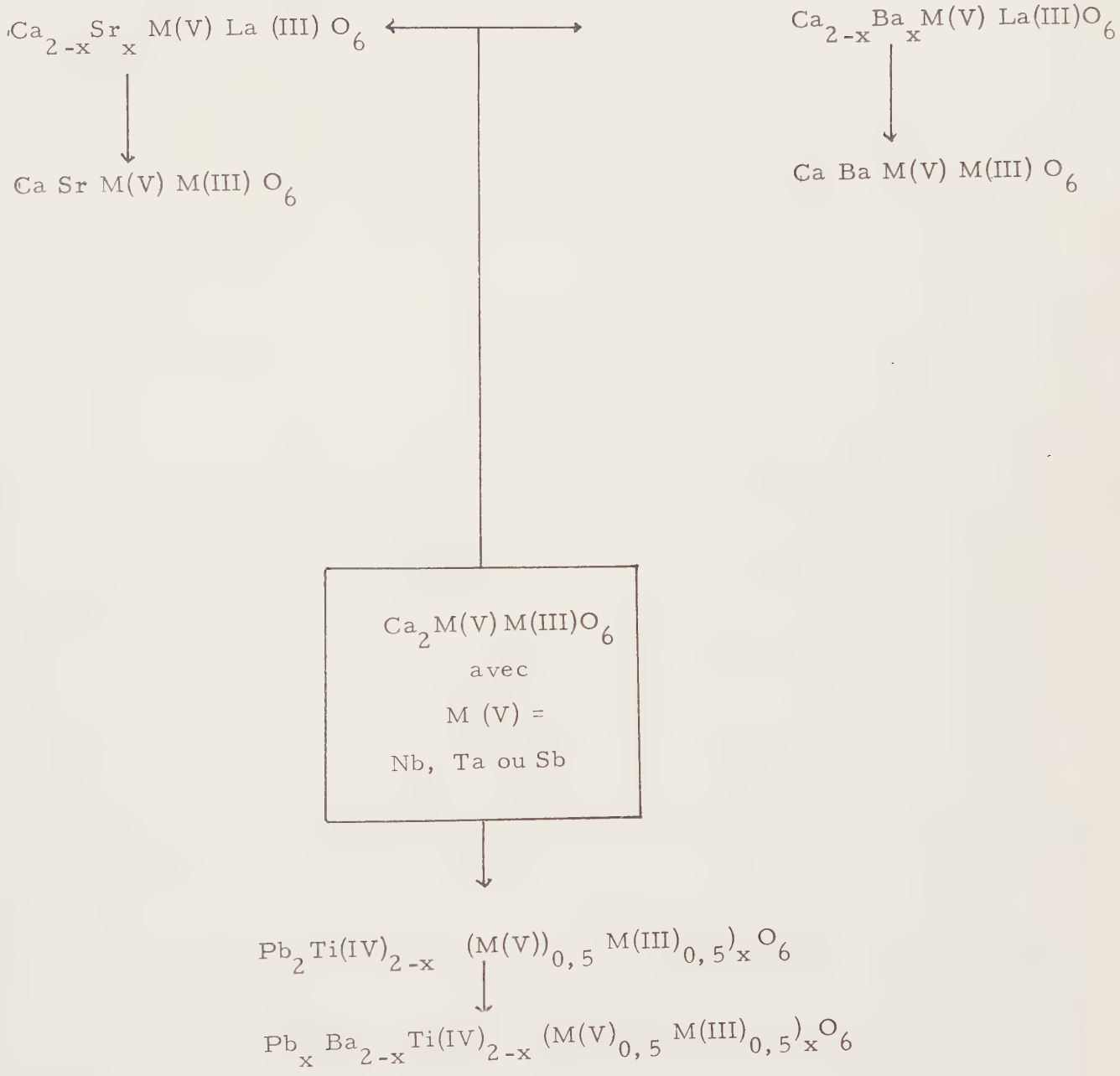

Ca2-x Srx M(V) La (III) O6
Ca Sr M(V) M(III) O6
Ca2-x Bax M(V) La(III)O6
Ca Ba M(V) M(III) O6
Ca2 M(V) M(III)O6
avec
M (V) =
Nb, Ta ou Sb
Pb2 Ti(IV)2-x (M(V))0,5 M(III)0,5)x O6
Pbx Ba2-x Ti(IV)2-x (M(V)0,5 M(III)0,5)x O6

TABLEAU II-1

- enfin pour terminer, une substitution "couplée" avec les systèmes pseudobinaires $Pb_2 Ti^{IV}_{2-x} (M^{V}_{0.5} M^{III}_{0.5})_x O_6$ puis $Pb_x Ba_{2-x} Ti^{IV}_{2-X} (M^{V}_{0.5} M^{III}_{0.5})_x O_6$ associant les mêmes cations pentavalents M^{V} avec $M^{III} = Co^{III}$ pour lequel les oxydes ternaires de départ $Pb_2 M^{V} Co^{III} O_6$ n'ont pas fait l'objet d'étude à notre connaissance.

Dans ce chapitre, nous exposerons d'abord les techniques et méthodes expérimentales utilisées puis nous présenterons les résultats que nous avons obtenus.

II - TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

1 - Techniques et appareillages

Les produits de départ utilisés sont constitués par :

- Ta_2O_5, Sb_2O_5, PbO, sesquioxydes de terres rares à 99,9 % de pureté (Touzart et Matignon)

- $BaCO_3$, $CaCO_3$ (Prolabo pour analyses)

- $SrCO_3$ (U.C.B. pour analyses)

- Nb_2O_5 (Minéraux et métaux de haute pureté).

- TiO_2 (Kronos de la Société Industrielle du Titane) et oxyde de cobalt noir (Touzart et Matignon).

Les mélanges opérés en proportion convenables ont été broyés pendant vingt minutes environ au moyen d'un microbroyeur DANGOUMEAU à jarre de téflon et billes de corindon. Après broyage et pastillage ($200\ kg.cm^{-2}$), les échantillons sont mis dans des creusets de platine obturés par un couvercle et placés eux-mêmes dans une cage d'alumine formée afin d'homogénéiser la température de frittage. Le tout est introduit au milieu du four à mouffle le plus près possible du thermocouple.

Les échantillons ainsi préparés ont subi différents traitements thermiques. A cet effet, nous avons utilisé un four ERSCEM HTR 200 et un four SM5 de la Compagnie Industrielle des fours. Entre deux cuissons successives un broyage puis un pastillage ont été parfois effectués afin d'améliorer l'homogénéisation. L'allure de refroidissement propre du four a suffi à opérer la trempe des échantillons cependant un refroidis-

sement programmé a été adopté dans les essais de cristallisation.

En premier lieu, nous avons procédé à une identification des phases obtenues par enregistrement de diagrammes de diffraction d'échantillons pulvérulents. A cet effet, nous disposions d'un ensemble CGR Théta 60 associé à un goniomètre réglé en "transmission" pour la radiation K_α du cuivre. Pour les valeurs de l'angle θ de Bragg allant jusqu'à 40° le dédoublement $K_{\alpha_1} - K_{\alpha_2}$ est encore négligeable.

Les paramètres de la maille ont été affinés sur IBM 1130 en utilisant le programme LIPAR (II-2) qui procède selon la méthode des moindres carrés en considérant les réflexions dont le pointé était précis. Avec le diffractomètre à compteur, l'erreur sur θ provient principalement de la détermination du zéro des angles. Nous avons contrôlé la position de la raie 111 de l'aluminium avant chaque enregistrement aussi l'erreur sur θ peut-elle être chiffrée a $\pm$ 0.05°.

L'étude des profils des raies d'indices "cubiques" a été effectuée avec une vitesse de balayage lente du compteur, 1°/4 minutes.

2 - Déformation de la structure pérovskite

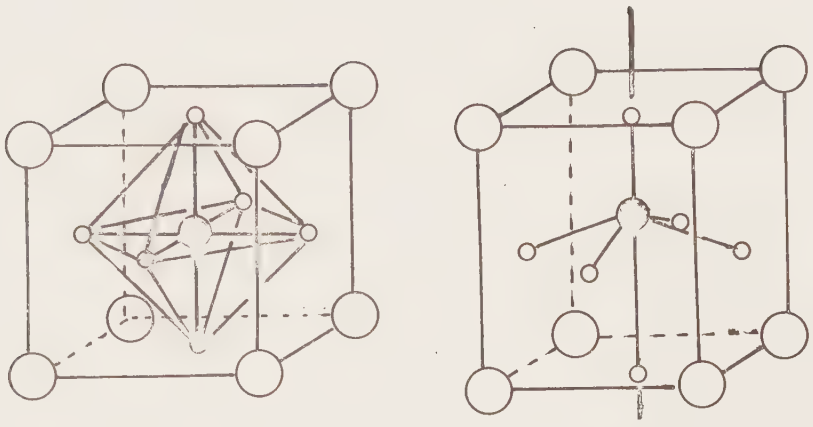
La déformation de la maille cubique simple pérovskite de paramètre moyen a $\approx$ 4 Å peut conduire de la symétrie cubique à une symétrie moindre qui sera fig. II. 1 :

- quadratique, lorsque la déformation a lieu suivant une arête du cube (axe quaternaire),
- rhomboédrique, suivant une diagonale principale du cube (axe ternaire)
- monoclinique, suivant une diagonale de face du cube (axe binaire)
- et même triclinique.

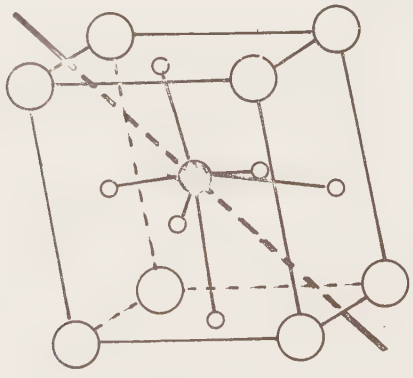
Le type de déformation se déduit de l'étude des profils de certaines raies d'indices "cubiques" que nous donnons sur les tableaux II-2a, 2b et 2c pour les principaux types de déformation.

Cependant dans le cas que nous envisageons, indépendamment des déplacements des ions en dehors de leurs positions idéales, la possibilité d'ordre à longue distance introduite par le remplissage des sites cationiques A ou B et attestable par l'existence des raies supplé-

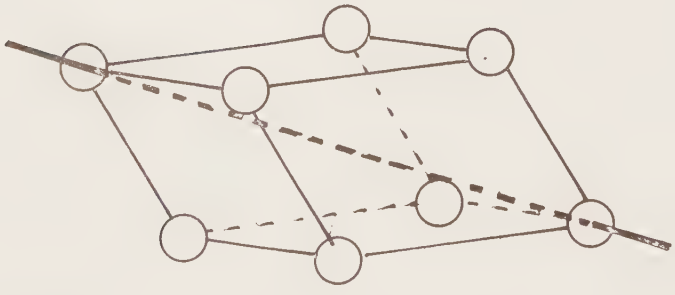
Figure II-1 : Les différents types de déformation de la maille (X1) pérovskite .



a) cubique b) tétragonale



c) orthorhombique



d) rhomboédrique

PROFIL DES RAIES D'INDICES CUBIQUES POUR UNE DEFORMATION QUADRATIQUE DE LA MAILLE (X1) AVEC a < c.

$N = H^2+K^2+L^2$	Indices cubiques		Nature du multiplet	
2	110	doublet	$\begin{bmatrix}011 & + & 101\\ 0\bar{1}1 & & 10\bar{1}\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}110\\ 1\bar{1}0\end{bmatrix}$	
4	200	doublet	$\begin{bmatrix}002\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}020 & + & 200\end{bmatrix}$	
6	112	doublet	$\begin{bmatrix}112 & + & \bar{1}12\\ 11\bar{2} & & 1\bar{1}2\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}211 & + & 2\bar{1}1 & + & 121 & + & \bar{1}21\\ 21\bar{1} & & \bar{2}11 & & 12\bar{1} & & 1\bar{2}1\end{bmatrix}$	
8	220	doublet	$\begin{bmatrix}202 & + & 022\\ 20\bar{2} & & 0\bar{2}2\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}220\\ 2\bar{2}0\end{bmatrix}$	
10	130	triplet	$\begin{bmatrix}103 & + & 013\\ 10\bar{3} & & 0\bar{1}3\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}031 & + & 301\\ 03\bar{1} & & 30\bar{1}\end{bmatrix}$ $\begin{bmatrix}130 & + & 310\\ 1\bar{3}0 & & 3\bar{1}0\end{bmatrix}$	
12	222	singulet	$\begin{bmatrix}22\bar{2} & + & 222 & + & 2\bar{2}2 & + & \bar{2}22\end{bmatrix}$	

TABLEAU II-2a

PROFIL DES RAIES D'INDICES CUBIQUES POUR UNE DEFORMATION RHOMBOEDRIQUE DE LA MAILLE (X1).

$N=H^2+K^2+L^2$	Indices cubiques		Nature du multiplet	
2	110	doublet	$[101 + 011 + 110]$ $[10\bar{1} + 0\bar{1}1 + 1\bar{1}0]$	I I
4	200	singulet	$[200 + 020 + 002]$	I
6	211	triplet	$[121 + 211 + 112]$ $[21\bar{1} + \bar{1}12 + \bar{1}21]$ $[2\bar{1}1 \quad 1\bar{1}2 \quad 12\bar{1}]$ $[\bar{2}11 \quad 1\bar{2}1 \quad 11\bar{2}]$	I I I
8	220	doublet	$[220 + 202 + 022]$ $[20\bar{2} + 0\bar{2}2 + 02\bar{2}]$	I I
10	310	doublet	$[310 + 031 + 103]$ $[3\bar{1}0 + 0\bar{3}1 + 10\bar{3}]$ $[130 \quad 013 \quad 301]$ $[1\bar{3}0 \quad 0\bar{1}3 \quad 30\bar{1}]$	I I
12	222	doublet	$[222]$ $[2\bar{2}2 + 22\bar{2} + \bar{2}22]$	I I

TABLEAU II-2b

PROFIL DES RAIES D'INDICES CUBIQUES POUR UNE DEFORMATION PSEUDO-MONOCLINIQUE DE LA MAILLE (X1) ($a = c > b$; $\alpha = \gamma = 90° \neq \beta$)

$N = H^2+K^2+L^2$	Indices cubiques		Nature du multiplet	
2	110	triplet	$[10\bar{1}]$ $[110 + 1\bar{1}0 + 011 + 0\bar{1}1]$ $[101]$	
4	200	singulet	$[200 + 020 + 002]$	
6	112	quadruplet	$[11\bar{2} + 21\bar{1}]$ $[12\bar{1}]$ $[121]$ $[112 + 211]$ $[\bar{1}12 \quad \bar{2}11]$ $[\bar{1}21]$ $[1\bar{2}1]$ $[1\bar{1}2 \quad 2\bar{1}1]$	
8	220	triplet	$[20\bar{2}]$ $[220 + 2\bar{2}0 + 022 + 0\bar{2}2]$ $[202]$	
10	130	triplet	$[10\bar{3}]$ $[310 + 031 + 130 + 013]$ $[103]$ $[30\bar{1}]$ $[3\bar{1}0 \quad 0\bar{3}1 \quad 1\bar{3}0 \quad 0\bar{1}3]$ $[301]$	
12	222	doublet	$[22\bar{2}]$ $[222]$ $[\bar{2}22]$ $[2\bar{2}2]$	

TABLEAU II-2c

mentaires dites de surstructure, amène à définir une maille multiple qui peut être :

- cubique à faces centrées, multiple d'ordre huit de la pseudo-maille pérovskite que nous noterons (X8) dans la suite de notre travail. La maille rhomboédrique sous multiple d'ordre deux de la maille (X8), en est une maille simple,
- quadratique, multiple d'ordre quatre de la pseudo-maille,
- et orthorhombique, multiple d'ordre quatre de la même pseudo-maille que nous appellerons (X4).

La maille simple pérovskite sera notée (X1) pour la suite.

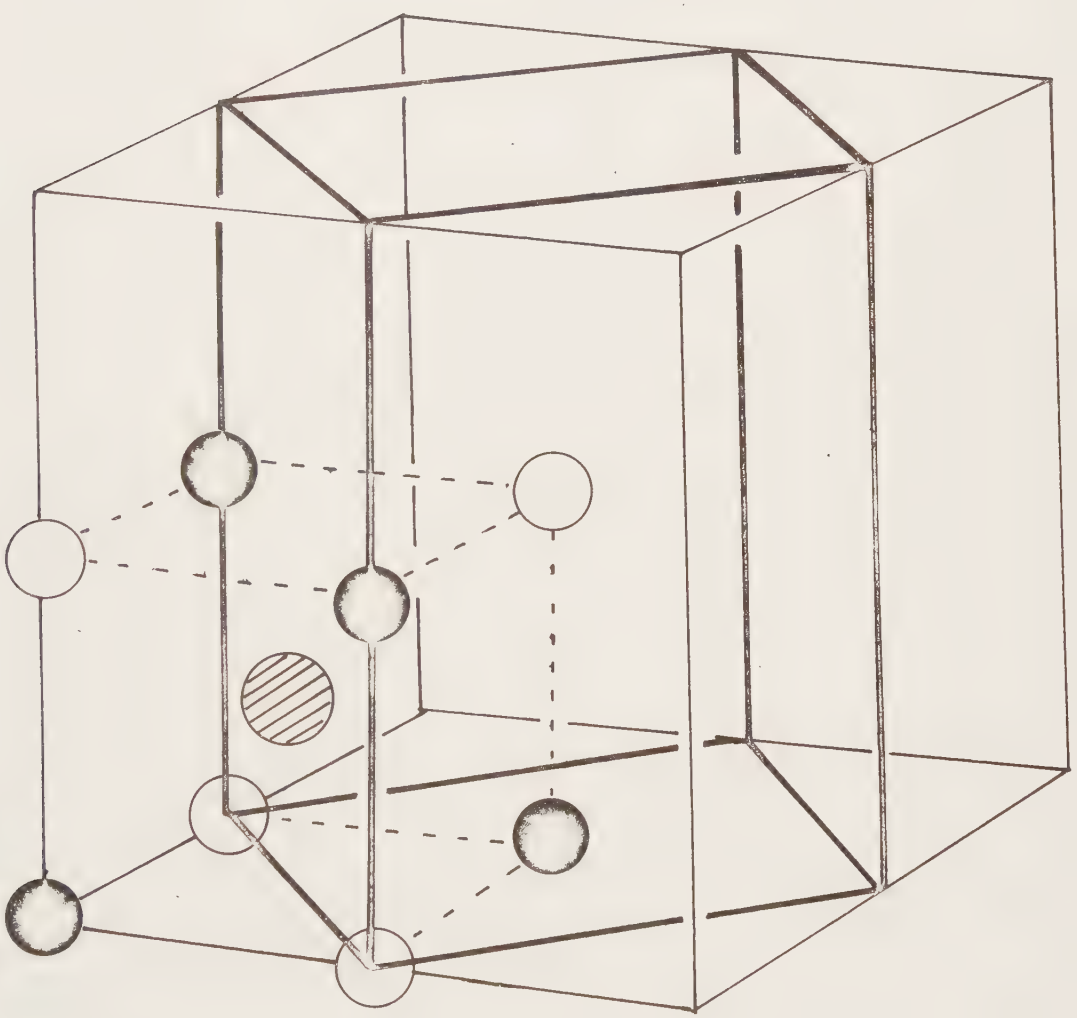
La figure II-2 présente la relation existant entre la maille (X1) la maille (X4) et la maille (X8). Les principales réflexions d'indices cubiques rapportées d'une part à la maille (X1) et d'autre part à la maille (X8) pour lesquelles nous avons effectué des études de profil, sont rassemblés dans le tableau II-3.

Le profil des raies d'indices cubiques d'une phase cubique idéale est donné par la figure II-3a tandis que les démultiplications visibles sur les figures II-3b et II-3c caractérisent une déformation pseudo-monoclinique de la maille (X8). On est donc amené à définir la maille réelle orthorhombique (X4), la maille pseudo-cubique (X8) n'étant plus à faces centrées mais à base C centrée ; par ailleurs, les démultiplications des raies d'indices cubiques représentés par les figures II-3d et II-3e caractérisent une déformation quadratique et orthorhombique de la maille (X8).

3 - Déformation de la structure pyrochlore

La maille cubique à faces centrées pyrochlore de paramètre moyen a $\approx$ 10.5 Å peut subir également une déformation quadratique, rhomboédrique, orthorhombique ou monoclinique. Celle-ci peut se déduire également de la démultiplication de certaines raies d'indices cubiques. Par ailleurs, d'autres déformations impliquent aussi l'existence de mailles multiples de la maille de base.

Figure II-2 : Relation entre la maille de base pérovskite (X1) , la maille multiple (X4) et la maille multiple (X8) .



——— et - - - - - Maille simple pérovskite (X1)

——————— Maille multiple (X8)

——————— Maille multiple (X4)

TABLEAU II-3 : INDICES DE MILLER DE CERTAINES REFLEXIONS D'INDICES CUBIQUES RAPPORTES A LA MAILLE PEROVSKITE (X1) ET A LA MAILLE (X8).

Maille (X1) (Pm3m)	Maille (X8) (Fm3m)	Angle de Bragg
h_o k_o l_o	h k l	
	1 1 1	raie de surstructure 9° environ
1 0 0	2 0 0	11°
1 1 0	2 2 0	15°
	1 1 3	raie de surstructure 18°
2 0 0	4 0 0	22°
2 1 0	4 2 0	25°
1 1 2	2 2 4	27°
2 2 0	4 4 0	33°
3 1 0	6 2 0	37°

Figure II-3a : Profil des raies d'indices cubiques rapportées à la maille cubique idéale (X1).

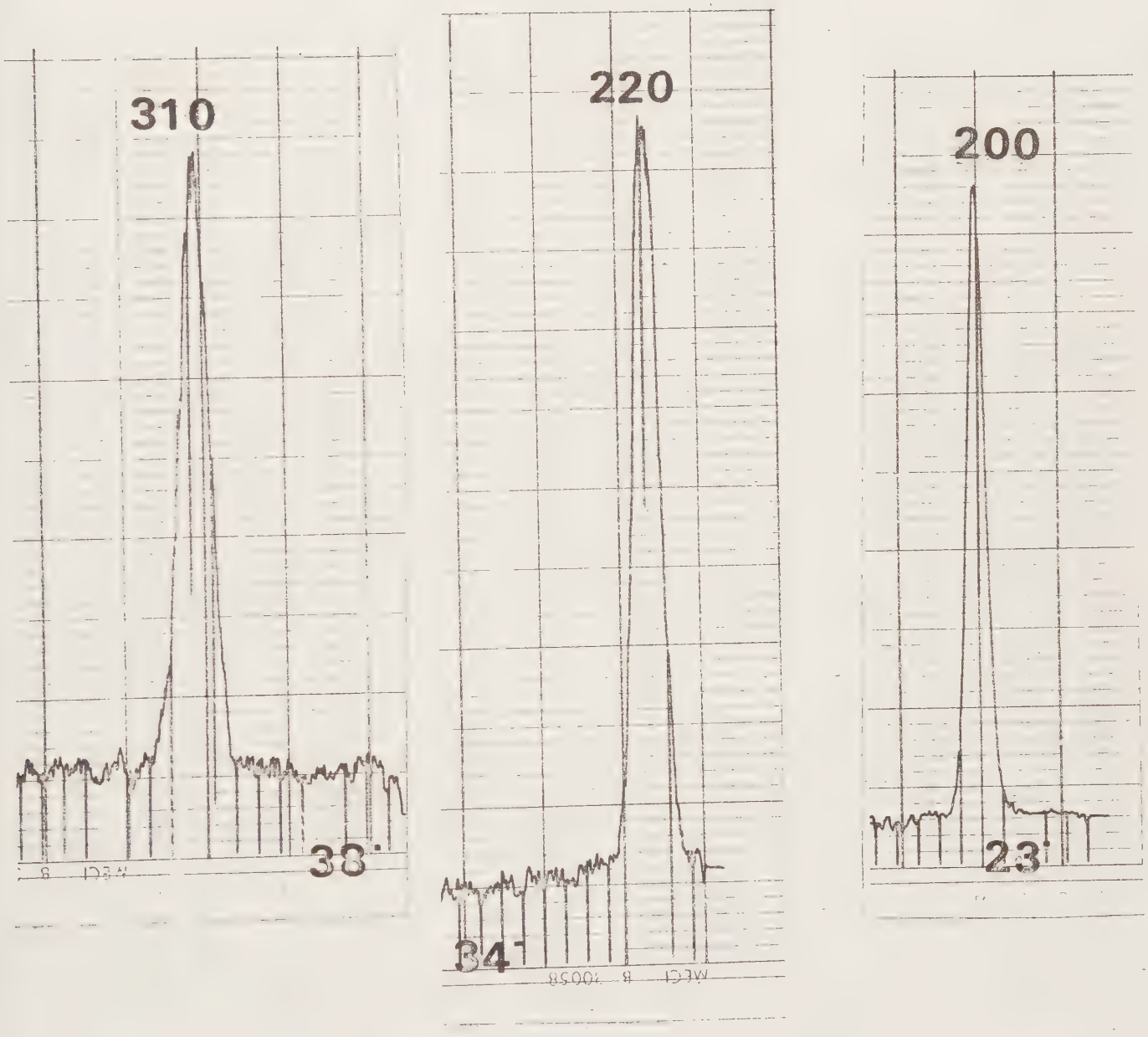


Figure II-3b : Profil des raies d'indices cubiques pour une déformation pseudo-monoclinique (a=c) de la maille (X8) .

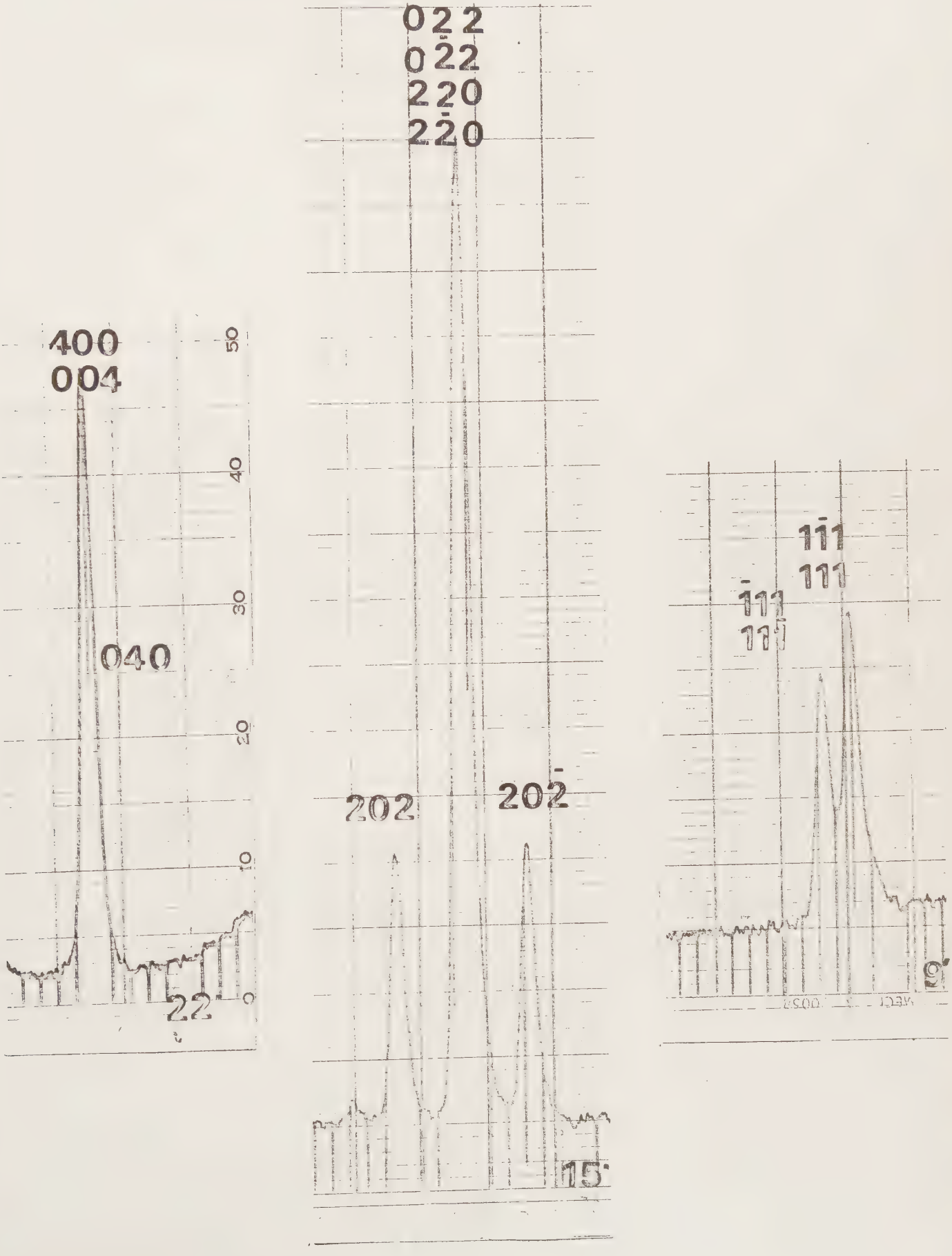


Figure II-3c : Profil des raies d'indices cubiques pour une déformation pseudo-monoclinique (a=c) de la maille (X8) .

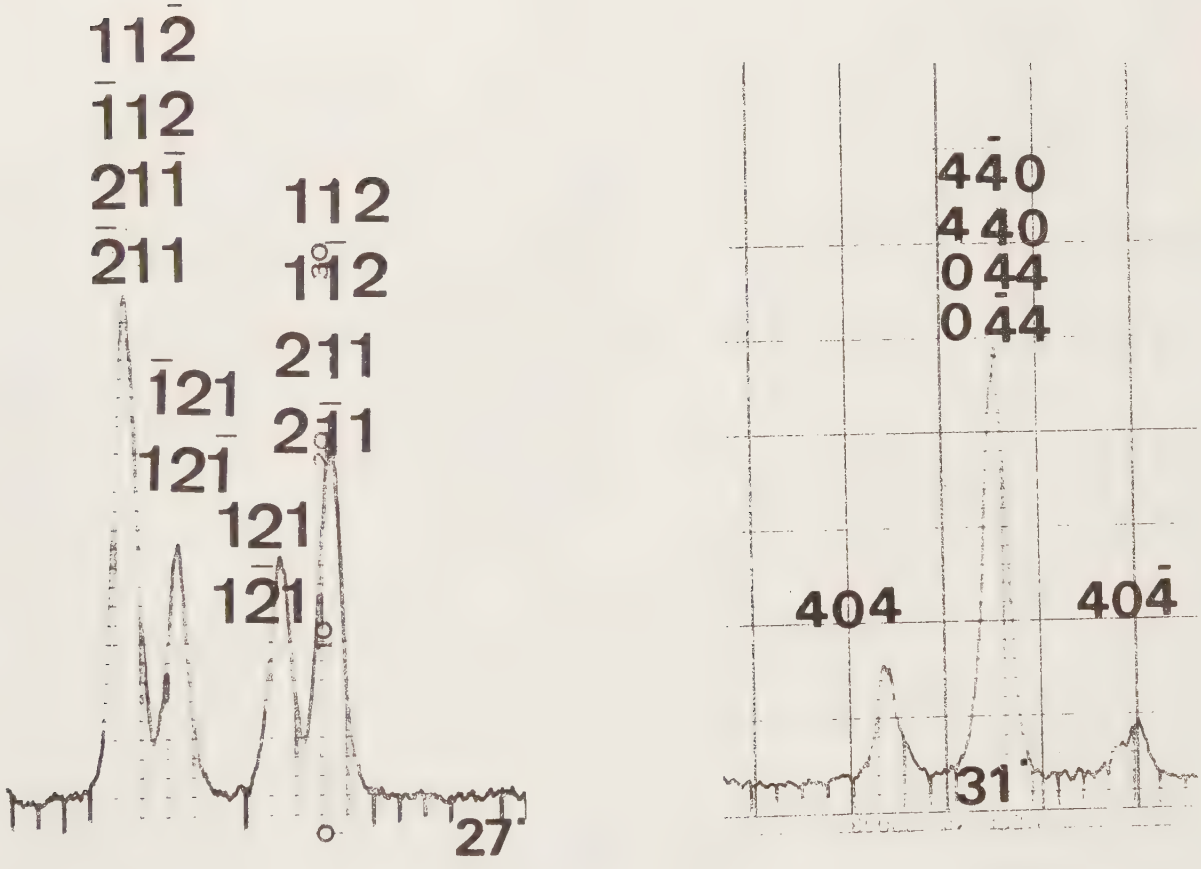


Figure II-3d : Démultiplication des raies d'indices cubiques pour une déformation quadratique de la maille (X8) .

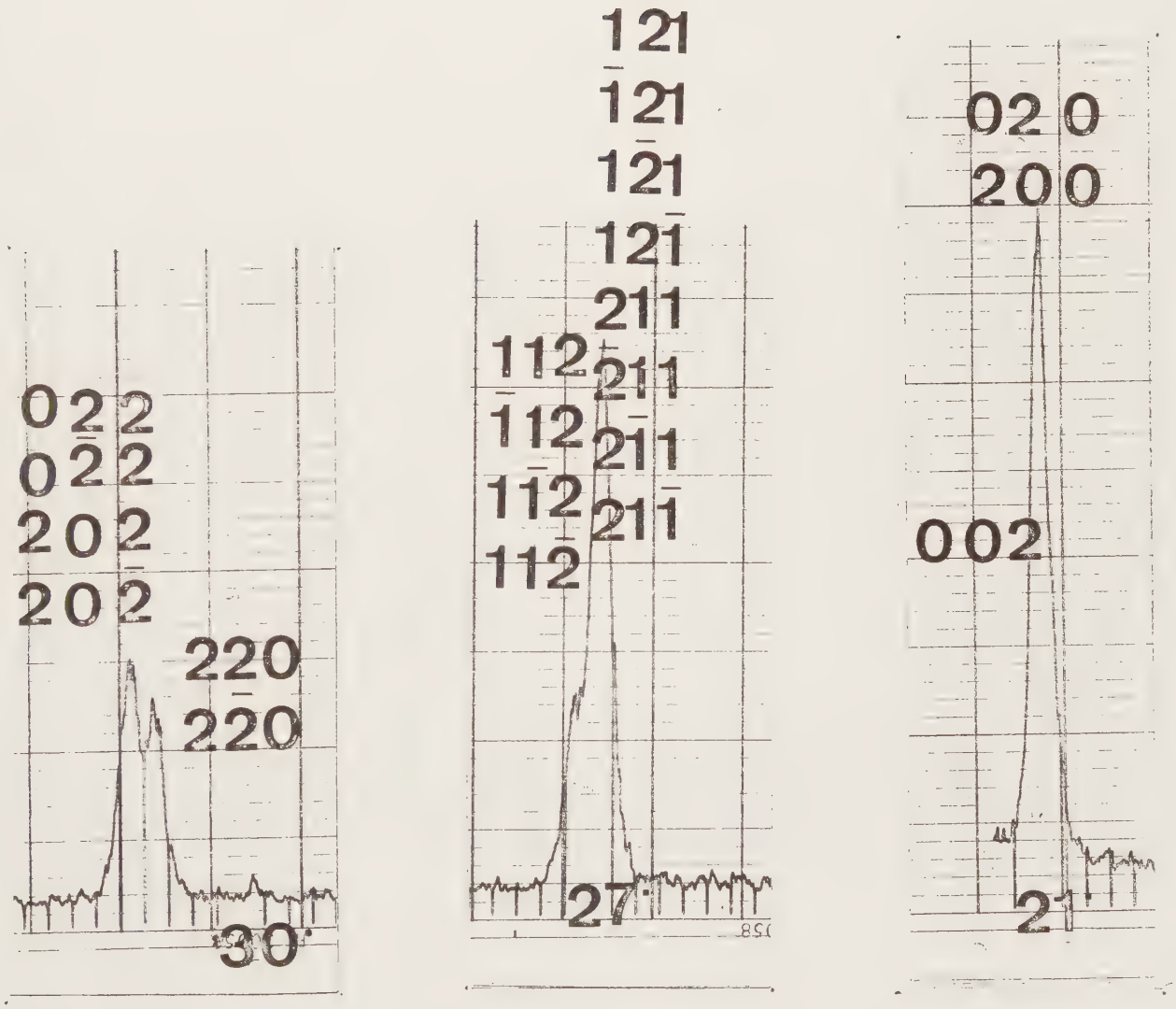
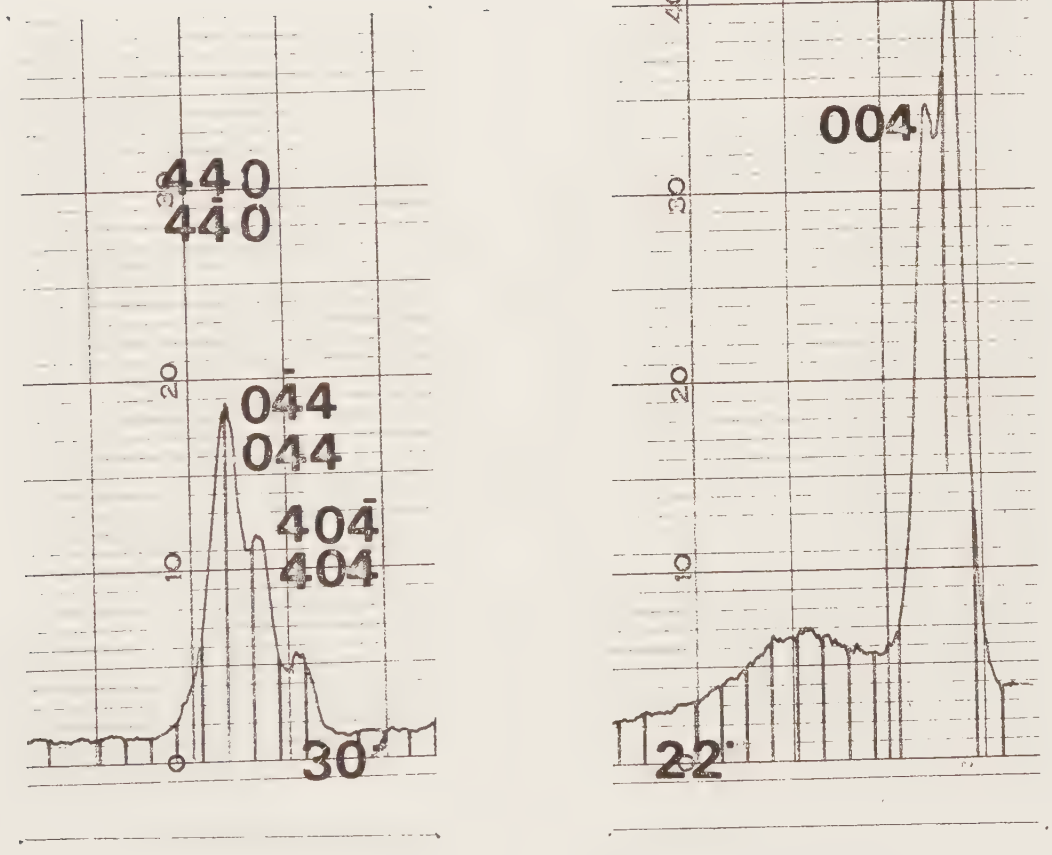


Figure II-3e : Profil des raies d'indices cubiques pour une déformation Orthorhombique de la maille (X8).



4 - Remarques

L'intensité de certaines raies est parfois quelque peu perturbée : la contribution au facteur de structure des déplacements des atomes lourds est à l'origine de ceci.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Oxydes ternaires $Ca_2M^VM^{III}O_6$

Les composés définis ternaires $Ca_2M^VM^{III}O_6$ pour lesquels le cation trivalent M^{III} représente les lanthanides y, Ga, In ou Bi ont été préparés à 1400°C pendant vingt quatre heures pour ceux qui mettent en jeu Nb^V comme cation pentavalent, tandis que ceux qui comportent Ta^V ou Sb^V, l'ont été par traitement thermique à 1300°C pendant le même laps de temps afin d'obtenir une phase pure.

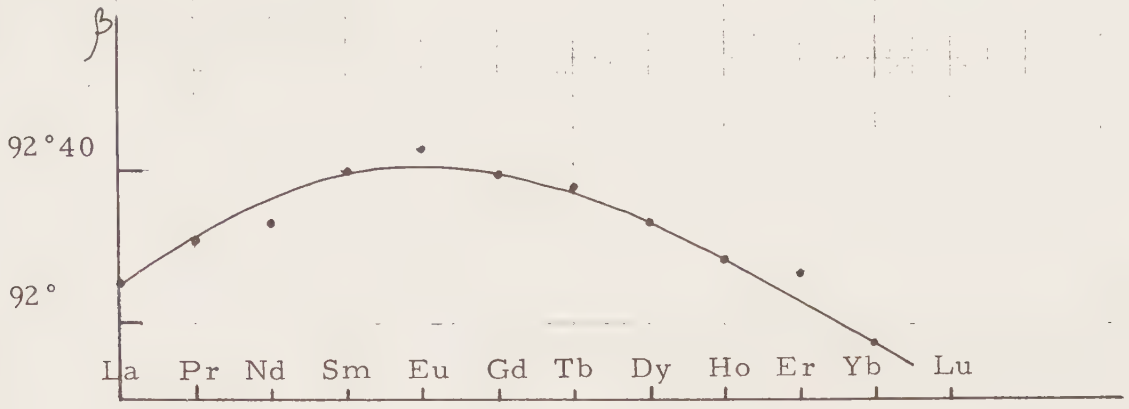
Les diffractogrammes des phases ainsi synthétisées ont été indicés en première approximation dans une maille pérovskite (X8) pseudo-monoclinique puis en définitive, dans la maille réelle (X4) orthorhombique. La variation, en fonction de la dimension du cation trivalent M^{III}, de la déformation angulaire β de la maille pseudo-monoclinique (X8) est donnée par la figure II-4 pour chaque série de pérovskites ternaires $Ca_2M^VM^{III}O_6$ mettant en jeu le même cation pentavalent M^V.

Les paramètres de la maille déformée (X8) ainsi que ceux de la maille réelle (X4) sont rassemblés dans les tableaux II-4a, et -4b.Nous présentons les résultats de Fesenko et Filip'ev (II-1) dans le tableau II-4c.

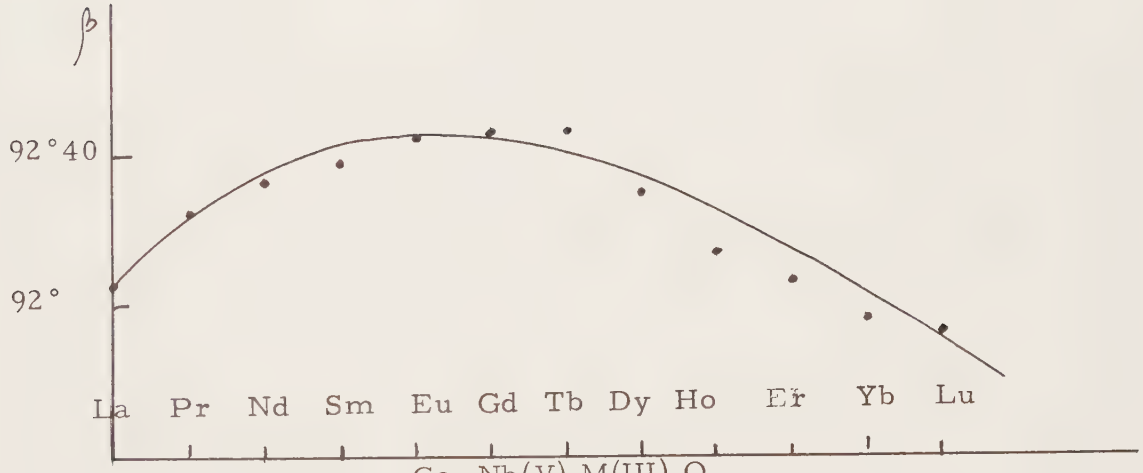
2 - Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM^VLa^{III}O_6$ pour $0 \leq x \leq 2$

Les traitements thermiques sont identiques à ceux des pérovskite ternaires $Ca_2M^VM^{III}O_6$ mettant en jeu le même cation pentavalent. Cette étude des systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM^VLa^{III}O_6$ (M^V = Nb^V, Ta^V ou Sb^V) nous a permis de mettre en évidence l'existence de solutions solides en toutes proportions (pour $0 \leq x \leq 2$) de structure pérovskite. Les diffractogrammes des phases ainsi obtenues ont été

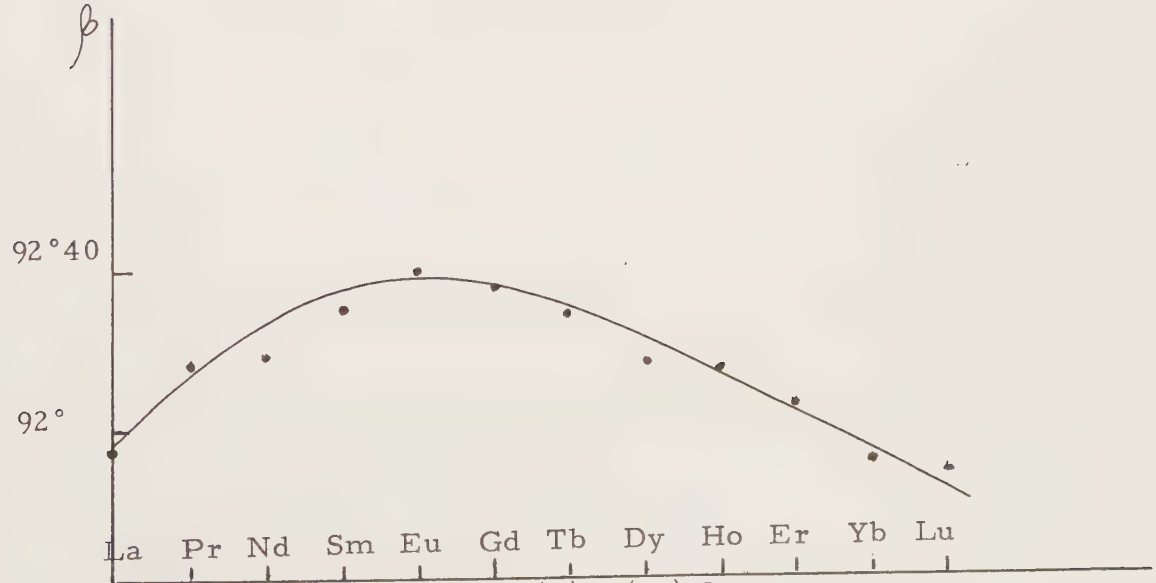
Figure II-4 : Oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ - Déformation angulaire β de la maille pseudo-monoclinique (X8).



$Ca_2Ta(V)M(III)O_6$



$Ca_2Nb(V)M(III)O_6$



$Ca_2Sb(V)M(III)O_6$

PEROVSKITES TERNAIRES $Ca_2M^VM^{III}O_6$ - PARAMETRES DE LA MAILLE PSEUDO-CUBIQUE (X8)

M^{III} \ M^V	Nb	Ta	Sb
La	$a=c=8.16_3$ $b=8.15_5$ $\beta=92°05'$	$a=c=8.17_4$ $b=8.16_8$ $\beta=92°10'$	$a=c=8.16_8$ $b=8.16_4$ $\beta=91°55'$
Pr	8.12_9 8.11_9 92°25	8.13_4 8.12_3 92°22	8.12_7 8.11_9 92°16
Nd	8.11_0 8.10_2 92°33	8.12_2 8.11_4 92°26	8.11_3 8.10_6 92°18
Sm	8.08_9 8.08_1 92°38	8.10_2 8.09_4 92°41	8.08_7 8.07_8 92°30
Eu	8.08_2 8.07_3 92°45	8.09_1 8.08_7 92°45	8.08_2 8.07_6 92°40
Gd	8.07_3 8.06_6 92°46	8.07_5 8.06_5 92°40	8.07_3 8.06_6 92°36
Tb	8.06_5 8.05_8 92°46	8.06_8 8.05_7 92°36	8.06_5 8.05_8 92°29
Dy	8.06_1 8.05_3 92°29	8.06_0 8.05_3 92°27	8.05_6 8.05_4 92°18
Ho	8.04_5 8.04_1 92°14	8.05_1 8.04_5 92°18	8.04_7 8.04_3 92°14
Er	8.03_6 8.02_9 92°07	8.04_0 8.03_3 92°14	8.03_6 8.03_3 92°04
Yb	8.01_3 8.00_4 91°57	8.01_4 8.00_7 91°54	8.00_6 8.00_0 91°50
Lu	7.99_9 7.99_2 91°54	8.00_3 7.99_7 91°52	7.99_7 7.99_3 91°48
Y	8.05_3 8.04_5 92°23	8.05_7 8.05_0 92°23	8.05_3 8.05_0 92°14
In	7.92_7 7.92_6 91°40	7.94_2 7.93_4 91°37	7.90_5 7.89_3 91°34
Bi	7.99_6 7.99_1 92°17	7.99_6 7.99_1 92°17	

TABLEAU II-4a

M^{III} \ M^{V}	Nb	Ta	Sb
La	a=5,66$_6$ b=5,87$_7$ c=8,15$_8$	a=5,66$_9$ b=5,88$_8$ c=8,16$_8$	a=5,67$_9$ b=5,87$_2$ c=8,16$_2$
Pr	5,62$_5$ 5,87$_0$ 8,11$_9$	5,63$_2$ 5,87$_0$ 8,12$_4$	5,63$_2$ 5,85$_9$ 8,11$_9$
Nd	5,60$_8$ 5,85$_9$ 8,11$_0$	5,62$_0$ 5,86$_4$ 8,11$_3$	5,62$_0$ 5,85$_0$ 8,10$_6$
Sm	5,58$_6$ 5,85$_0$ 8,08$_0$	5,59$_3$ 5,86$_1$ 8,09$_3$	5,59$_2$ 5,84$_2$ 8,07$_8$
Eu	5,57$_6$ 5,85$_0$ 8,07$_3$	5,58$_1$ 5,85$_5$ 8,08$_6$	5,57$_9$ 5,84$_6$ 8,07$_6$
Gd	5,56$_8$ 5,84$_5$ 8,06$_5$	5,57$_5$ 5,84$_2$ 8,06$_5$	5,57$_7$ 5,83$_6$ 8,06$_5$
Tb	5,56$_2$ 5,83$_8$ 8,05$_8$	5,57$_4$ 5,83$_3$ 8,05$_7$	5,57$_7$ 5,82$_5$ 8,05$_8$
Dy	5,57$_5$ 5,82$_3$ 8,05$_2$	5,57$_6$ 5,82$_0$ 8,05$_2$	5,58$_0$ 5,80$_9$ 8,05$_3$
Ho	5,57$_7$ 5,79$_9$ 8,03$_9$	5,57$_7$ 5,80$_6$ 8,04$_5$	5,57$_8$ 5,80$_0$ 8,04$_2$
Er	5,57$_6$ 5,78$_7$ 8,03$_0$	5,57$_4$ 5,79$_6$ 8,03$_2$	5,57$_7$ 5,78$_8$ 8,03$_2$
Yb	5,57$_1$ 5,76$_3$ 8,00$_4$	5,57$_4$ 5,75$_9$ 8,00$_7$	5,57$_3$ 5,75$_1$ 7,99$_9$
Lu	5,56$_3$ 5,75$_1$ 7,99$_1$	5,56$_5$ 5,75$_3$ 7,99$_7$	5,56$_4$ 5,74$_5$ 7,99$_2$
Y	5,57$_5$ 5,81$_2$ 8,04$_5$	5,57$_8$ 5,81$_4$ 8,05$_0$	5,58$_1$ 5,80$_3$ 8,05$_1$
In	5,52$_3$ 5,68$_7$ 7,92$_5$	5,53$_7$ 5,69$_7$ 7,93$_8$	5,51$_5$ 5,66$_9$ 7,89$_2$
Bi	5,53$_9$ 5,76$_5$ 7,99$_0$	5,52$_7$ 5,76$_3$ 7,97$_7$	

TABLEAU II -4b

PEROVSKITES TERNAIRES $Ca_2M^VM^{III}O_6$ - PARAMETRES DE LA MAILLE REELLE (X2) OU (X4)

RESULTATS DE FILIP'EV ET FESENKO (II-1)

M^{III} \ M^V	Nb			Ta		
La	a= 5.65_2	b= 5.86_6	c=8.14_0	a=5.65_4	b=5.89_0	c=8.14_4
Pr	5.62_3	5.86_6	8.11_4 $90°\leq\beta'\leq90°09$	5.62_9	5.86_7	8.11_6 $90°\leq\beta'\leq90°09$
Nd	5.61_2	5.85_8	8.10_4	5.61_0	5.85	8.10_6
Sm	5.59_0	5.86_0	8.09_0 $\beta'=90°10$	5.60_6	5.85_3	8.09_6
Eu						
Gd	5.57_2	5.84_1	8.08_0 $\beta'=90°12$	5.57_2	5.84_1	8.08_0 $\beta'=90°12$
Tb	5.57_1	5.83_0	8.07_2	5.57_4	5.83_3	8.07_6 $\beta'=90°12$
Dy	5.58_0	5.81_9	8.06_2	5.58_2	5.82_0	8.06_4
Ho	5.58_0	5.81_2	8.05_0	5.58_6	5.81_1	8.05_4
Er	5.57_5	5.79_4	8.02_8	5.58_2	5.79_6	8.03_4
Yb	5.57_1	5.76_9	8.00_0	5.57_0	5.77_2	8.00_2
Lu						
Y	5.58_0	5.81_9	8.04_6	5.58_0	5.81_9	8.04_4
In	5.53_2	5.71_5	7.91_8	5.53_1	5.71_4	7.92_4
Al	5.38_2	5.40_8	7.61_4	5.38_1	5.40_7	7.61_2
Fe	5.45_1	5.55_1	3.88_1	5.45_1	5.56_0	3.88_0
Cr	5.41_8	5.49_4	3.85_8	5.41_8	5.49_1	3.85_7
Mn				5.46_2	5.57_1	3.87_3

TABLEAU II-4c

rapportés, en première approximation à la maille (X8) souvent déformée. Les paramètres de la maille (X8) ainsi que ceux de la maille réelle (X4) sont rassemblés dans les tableaux II-5a et II-5b.

La figure II-5 montre l'évolution de la symétrie, en fonction de X, ainsi que celle des paramètres de la pseudo-maille pérovskite (X1).

3 - Oxydes quaternaires $CaSr\,M^{V}M^{III}O_6$ de structure pérovskite

Les traitements thermiques sont un peu différents de ceux des oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ associant le même cation pentavalent à savoir les oxydes quaternaires $CaSr\,M^{V}M^{III}O_6$ mettant en jeu Ta^{V} ou Sb^{V} comme cation pentavalent ont été préparés en opérant à 1300°C pendant vingt quatre heures. Pour ceux, contenant Nb^{V}, à 1350°C avec la même durée de cuisson. Un frittage préalable de vingt quatre heures à 1000°C ainsi qu'un broyage entre les deux traitements thermiques successifs, se sont avérés nécessaires parfois.

Les diffractogrammes des échantillons pulvérulents ont été rapportés en première approximation à la maille (X8) souvent déformée puis dans la maille réelle (X4). La variation, en fonction de la dimension du cation trivalent M^{III}, de la déformation angulaire β de la maille (X8) pseudo-monoclinique est donnée par la figure II-6 pour chaque série de pérovskites quaternaires $Ca\,Sr\,M^{V}M^{III}O_6$ contenant le même cation pentavalent M^{V}. Les paramètres de la maille (X8) ainsi que ceux de la maille orthorhombique (X4) sont rassemblés dans les tableaux II-6a et II-6b.

4 - Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$ pour $0 \leq x \leq 2$

La figure II-7 rassemble les résultats obtenus pour des traitements thermiques effectués à différentes températures.

Il ressort qu'une gamme limitée de solutions solides se forme pour X compris entre 0 et 0.2 anviron d'une part ainsi que pour X compris entre 1.8 environ et 2 d'autre part. Un composé défini de structure pérovskite a été caractérisé pour X = 1. Le déplacement des réflexions d'indices cubiques rapportées à la maille (X8) pour les valeurs limites de X = 0, 0.2, 1, 1.8 et 2, visibles sur les figures II. 8a et II. 8b dans le

SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Ca_{2-x}Sr_xM^{V}La^{III}O_6$ - SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE PSEUDO-CUBIQUE (X8).

X \ M^V	Nb	Ta	Sb
X = 0	(P-M) a = 8.16_3 b = 8.15_5 $\beta = 92°05'$	(P-M) a = 8.17_4 b = 8.16_8 $\beta = 92°10'$	(P-M) a = 8.16_8 b = 8.16_4 $\beta = 91°55'$
	(P-M) 8.14_0 8.14_6 $\beta = 92°08'$ (II-1)	(P-M) 8.15_0 8.14_4 $\beta = 92°9$ (II-1)	
X = 0.5	(P-M) 8.21_7 8.20_9 $\beta = 91°50'$	(P-M) 8.21_5 8.20_6 $\beta = 91°50$	(P-M) 8.21_9 8.20_8 $\beta = 91°42$
X = 1	(P-M) 8.25_8 8.23_6 $\beta = 91°36'$	(P-M) 8.25_0 8.23_6 $\beta = 91°36$	(P-M) 8.25_2 8.23_3 $\beta = 91°36$
X = 1.5	(P.M) 8.29_7 8.27_9 $\beta = 91°18'$	(P-M) 8.30_4 8.28_9 $\beta = 91°25$	(C) 8.27_4
X = 2	(C) 8.32_0	(C) 8.32_5	(C) 8.31_6

TABLEAU II-5a

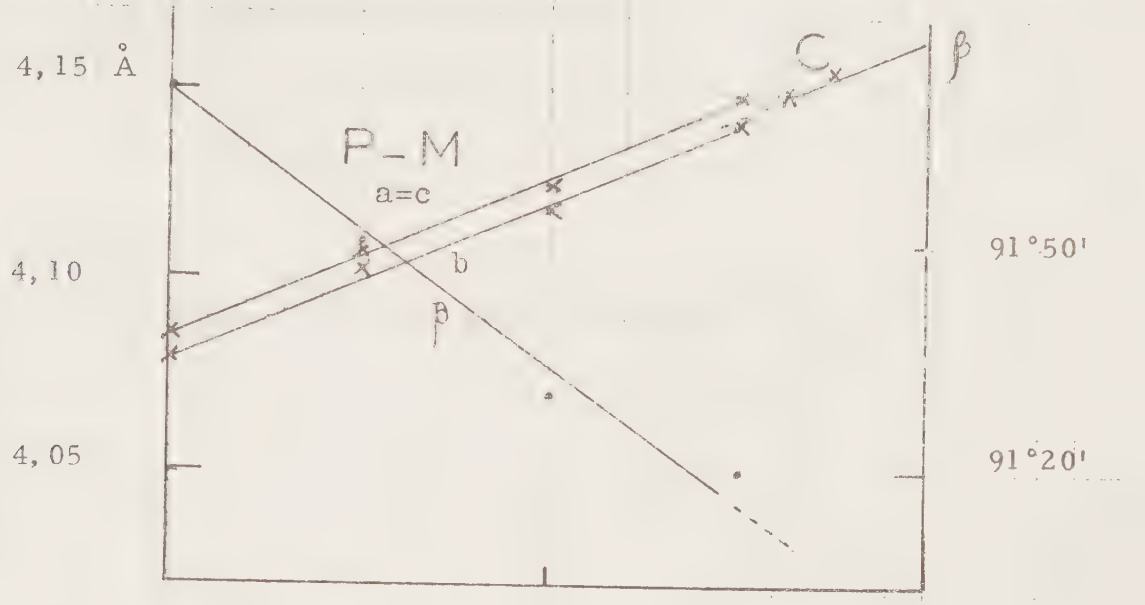
avec, (P-M) = pseudo-monoclinique a=c C = cubique

X \ M^V	Nb	Ta	Sb
X = 0	(O) a=5.66$_6$ b=5.87$_7$ c=8.15$_8$	(O) a=5.66$_9$ b=5.88$_8$ c=8.16$_8$	(O) a=5.67$_9$ b=5.87$_2$ c=8.16$_2$
	(O) 5.65$_2$ 5.86$_6$ 8.14$_0$ (II-1)	(O) 5.65$_4$ 5.89$_0$ 8.14$_4$ (II-1)	
X = 0.5	(O) 5.71$_1$ 5.90$_0$ 8.21$_0$	(O) 5.71$_6$ 5.90$_0$ 8.20$_8$	(O) 5.57$_3$ 5.89$_2$ 8.20$_8$
X = 0.5	(O) 5.76$_4$ 5.91$_6$ 8.23$_9$	(O) 5.75$_4$ 5.91$_4$ 8.23$_7$	(O) 5.57$_6$ 5.91$_6$ 8.23$_3$
X = 1.5	(O) 5.80$_1$ 5.93$_3$ 8.28$_1$	(O) 5.80$_1$ 5.94$_2$ 8.29$_0$	(C) 8.27$_5$
X = 2	(C) 8.32$_0$	(C) 8.32$_5$ (C) 8.29 (I-17) (T) 5.84$_1$ 8.37$_0$ (I-18)	(C) 8.31$_6$

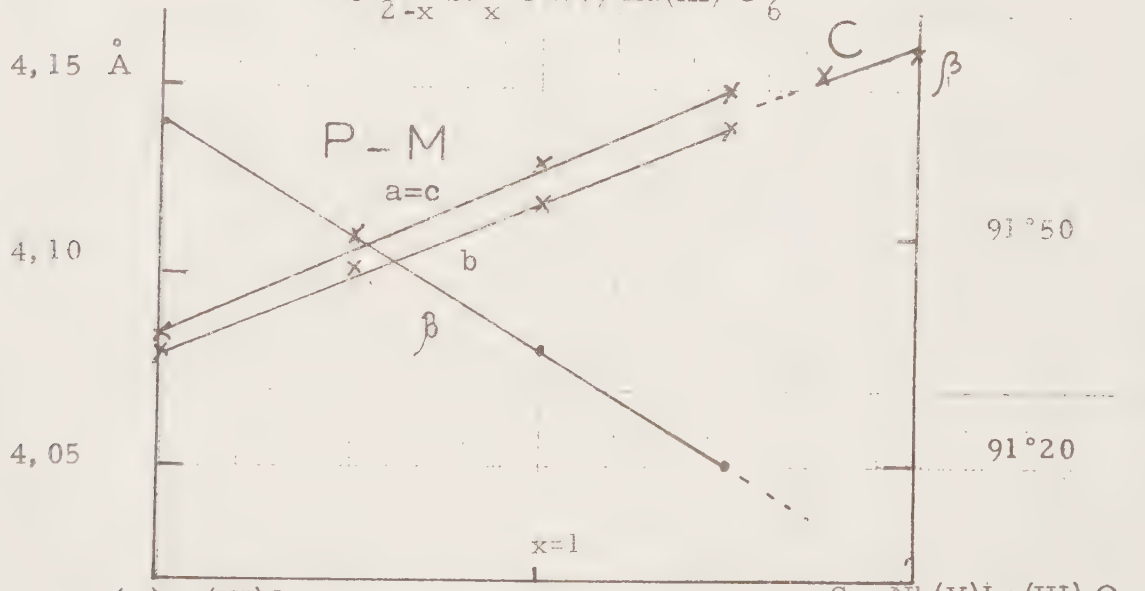
TABLEAU II-5b

avec , O = Orthorhombique T = Quadratique C = Cubique

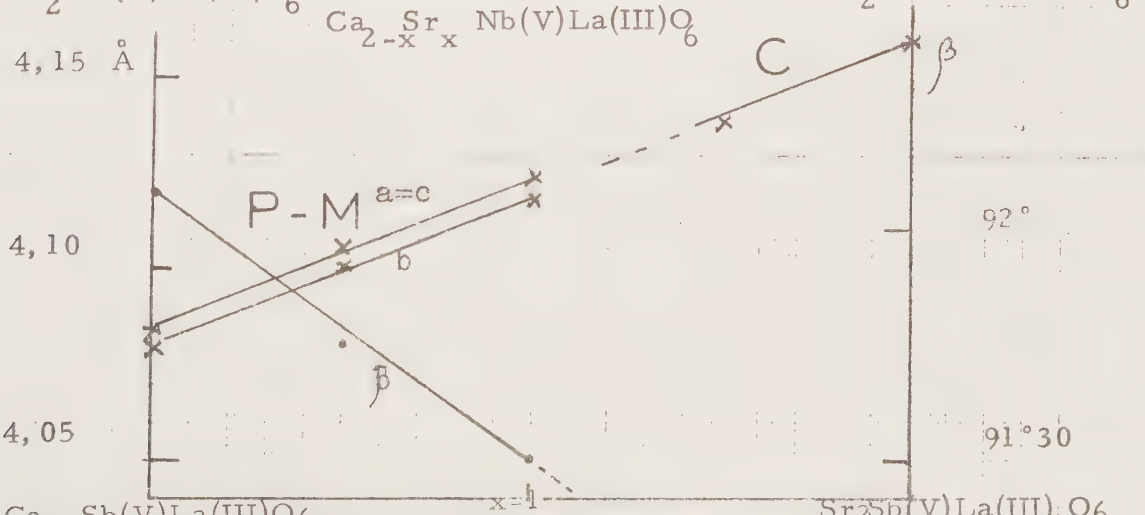
Figure II-5 : Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM(V)La(III)O_6$ - Evolution, en fonction de x, de la symétrie et des paramètres de la maille (XI) pérovskite.



$Ca_2Ta(V)La(III)O_6$ — $Ca_{2-x}Sr_xTa(V)La(III)O_6$ — $Sr_2Ta(V)La(III)O_6$



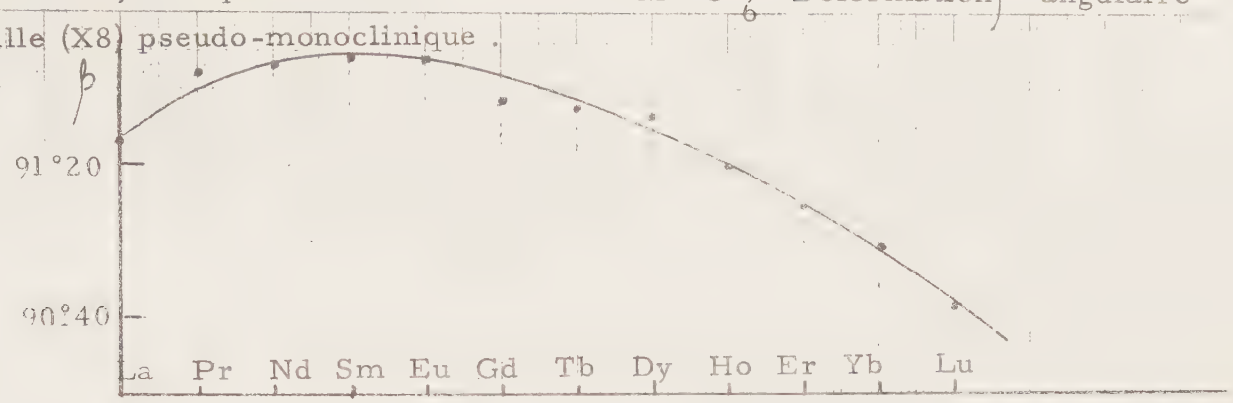
$Ca_2Nb(V)La(III)O_6$ — $Ca_{2-x}Sr_xNb(V)La(III)O_6$ — $Sr_2Nb(V)La(III)O_6$



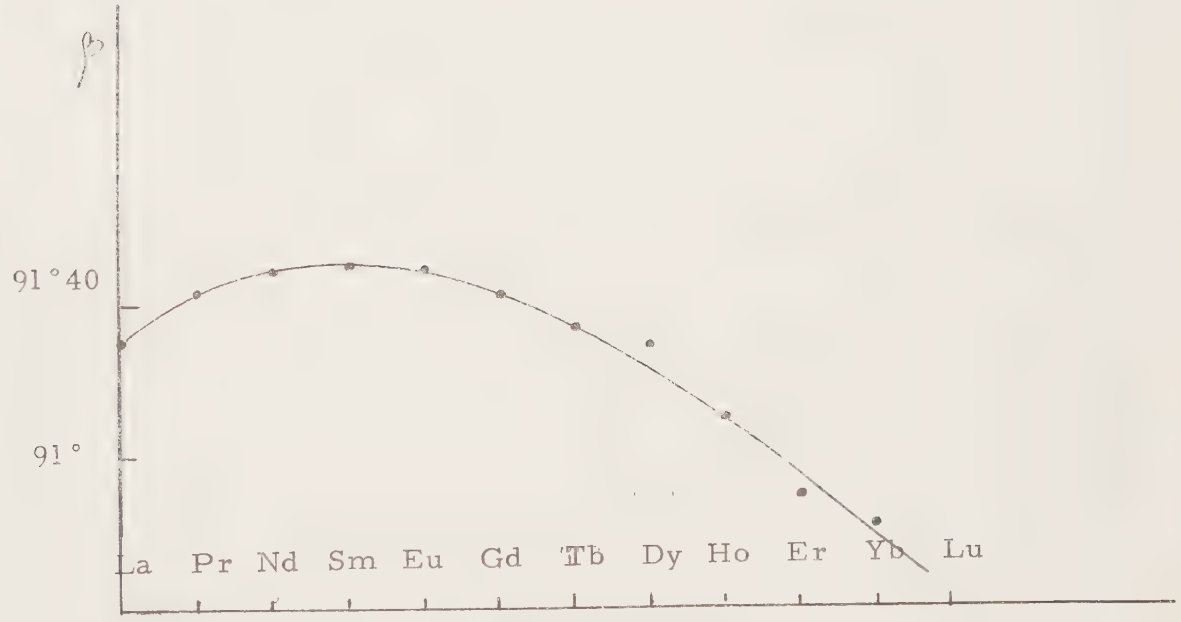
$Ca_2Sb(V)La(III)O_6$ — $Ca_{2-x}Sr_xSb(V)La(III)O_6$ — $Sr_2Sb(V)La(III)O_6$

avec, P-M = Pseudo-moclinique C = cubique

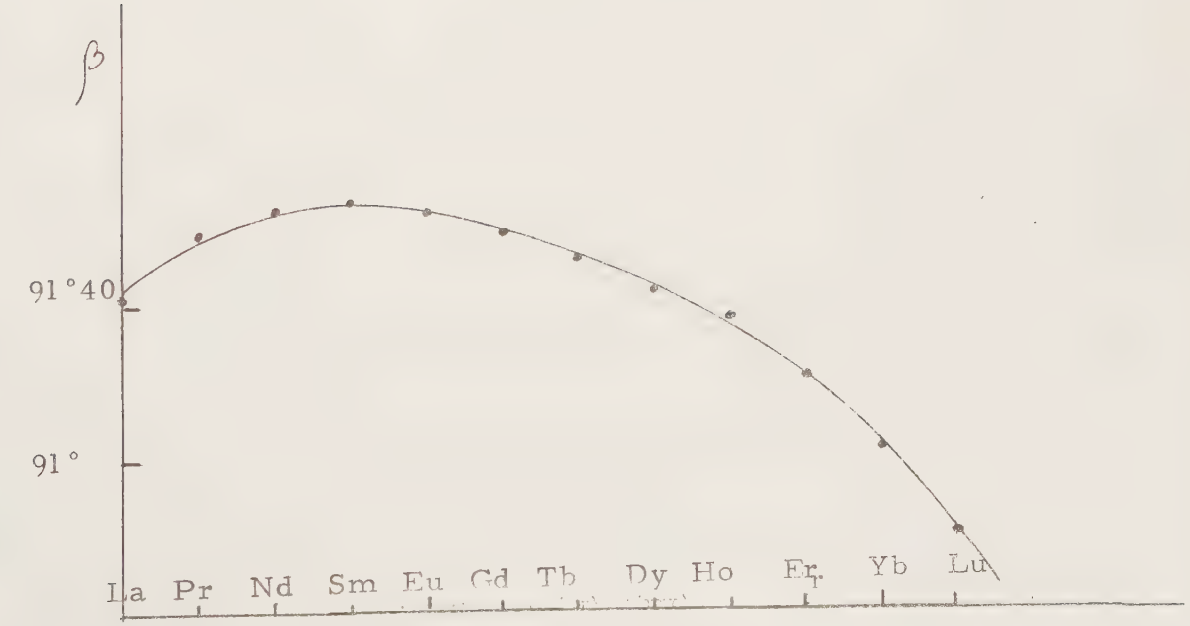
Figure II-6 : Oxydes quaternaires Ca Sr $M^{V} M^{III} O_6$ - Déformation β angulaire de la maille (X8) pseudo-monoclinique.



Ca Sr Sb(V) M(III) O_6



Ca Sr Nb(V) M(III) O_6



CaSr Ta(V)M(III) O_6

PEROVSKITES QUATERNAIRES $CaSrM^{V}M^{III}O^{6}$ - SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE (X1) OU (X8).

M^{III} \ M^{V}	Nb				Ta				Sb			
La	(P-M)	a=8.25$_8$	b=8.23$_8$	β=91°30'	(P-M)	a=8.25$_0$	b=8.23$_6$	β=91°30'	(P-M)	a=8.25$_2$	b=8.23$_8$	β=91°36'
Pr	(P-M)	8.22$_2$	8.20$_8$	91°48'	(P-M)	8.22$_0$	8.20$_8$	91°54'	(P-M)	8.22$_4$	8.20$_0$	91°45'
Nd	(P-M)	8.21$_4$	8.19$_7$	91°49'	(P-M)	8.21$_0$	8.19$_7$	91°55'	(P-M)	8.20$_6$	8.19$_1$	91°45'
Sm	(P-M)	8.20$_5$	8.19$_1$	91°54'	(P-M)	8.20$_5$	8.18$_8$	91°56'	(P-M)	8.20$_3$	8.18$_2$	91°48'
Eu	(P-M)	8.19$_5$	8.19$_0$	91°56'	(P-M)	8.19$_7$	8.19$_4$	91°56'	(P-M)	8.19$_1$	8.18$_1$	91°48'
Gd	(P-M)	8.19$_1$	8.18$_5$	91°56'	(P-M)	8.18$_9$	8.18$_6$	91°54'	(P-M)	8.18$_1$	8.18$_0$	91°37'
Tb	(P-M)	8.17$_5$	8.18$_0$	91°44'	(P-M)	8.17$_7$	8.17$_6$	91°44'	(P-M)	8.16$_8$	8.17$_5$	91°35'
Dy	(P-M)	8.17$_0$	8.17$_6$	91°40'	(P-M)	8.17$_2$	8.17$_2$	91°40'	(P-M)	8.16$_8$	8.16$_6$	91°33'
Ho	(P-M)	8.16$_4$	8.16$_8$	91°30'	(P-M)	8.16$_6$	8.15$_9$	91°30'	(P-M)	8.15$_2$	8.15$_4$	91°20'
Er	(P-M)	8.14$_4$	8.14$_8$	91°12'	(P-M)	8.14$_6$	8.14$_7$	91°12'	(P-M)	8.13$_8$	8.13$_9$	91°09'
Yb	(P-M)	8.12$_6$	8.13$_1$	90°55'	(P-M)	8.12$_7$	8.13$_1$	90°54'	(P-M)	8.12$_4$	8.11$_9$	90°58'
Lu	(P-M)	8.11$_9$	8.12$_9$	90°42'	(P-M)	8.11$_4$	8.12$_4$	90°42'	(P-M)	8.11$_0$	8.11$_8$	90°43'
Y	(P-M)	8.15$_6$	8.15$_2$	91°23'	(P-M)	8.15$_4$	8.15$_3$	91°19'	(P-M)	8.15$_2$	8.14$_8$	91°10'
Cr	(C)	3.90$_5$			(C)	3.90$_4$			(C)	3.90$_0$		
Ga	(C)	3.90$_7$			(C)	3.90$_5$			(C)	3.90$_2$		
In	(P-M)	8.05$_0$	8.05$_4$	90°54'		8.05$_3$	8.05$_1$	90°39'		8.05$_9$	8.04$_8$	90°38'
Fe	(C)	3.93$_3$			(C)	3.93$_2$			(C)	3.93$_0$		

TABLEAU II-6a

avec, P-M = Pseudo-monoclinique a=c C = Cubique

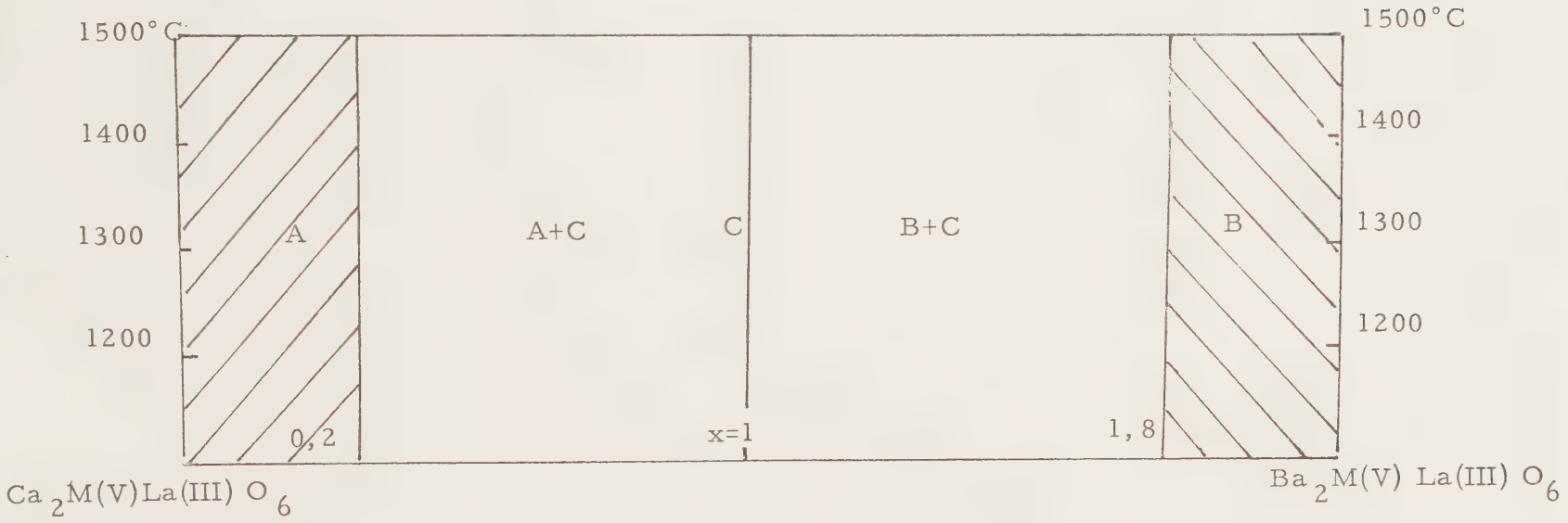
PEROVSKITES QUATERNAIRES $CaSrM^{V}M^{III}O_6$ - SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE ELLE

M^{III} \ M^{V}	Nb	Ta	Sb
La	(O)a=5.76$_4$ b=5.91$_6$ c=8.23$_9$	(O) a= 5.75$_4$ b= 5.91$_4$ c=8.23$_7$	(O) a=5.75$_6$ b=5.90$_6$ c=8.23$_5$
Pr	(O)a=5.72$_2$ 5.90$_4$ 8.21$_0$	(O) 5.71$_6$ 5.90$_3$ 8.20$_8$	(O) 5.72$_4$ 5.90$_3$ 8.20$_2$
Nd	(O) 5.71$_4$ 5.90$_0$ 8.20$_0$	(O) 5.70$_7$ 5.90$_1$ 8.20$_0$	(O) 5.71$_5$ 5.89$_2$ 8.19$_5$
Sm	(O) 5.70$_6$ 5.89$_7$ 8.19$_1$	(O) 5.70$_2$ 5.90$_0$ 8.19$_4$	(O) 5.71$_0$ 5.89$_1$ 8.18$_4$
Eu	(O) 5.69$_5$ 5.89$_2$ 8.19$_0$	(O) 5.69$_0$ 5.89$_4$ 8.18$_5$	(O) 5.70$_3$ 5.86$_1$ 8.18$_1$
Gd	(O) 5.69$_3$ 5.88$_8$ 8.18$_6$	(O) 5.67$_3$ 5.88$_5$ 8.18$_2$	(O) 5.70$_1$ 5.86$_6$ 8.17$_9$
Tb	(O) 5.69$_1$ 5.86$_7$ 8.18$_0$	(O) 5.69$_1$ 5.86$_9$ 8.17$_5$	(O) 5.69$_4$ 5.85$_4$ 8.17$_3$
Dy	(O) 5.69$_1$ 5.85$_9$ 8.17$_7$	(O) 5.68$_3$ 5.86$_1$ 8.17$_2$	(O) 5.69$_6$ 5.85$_3$ 8.16$_7$
Ho	(O) 5.69$_7$ 5.84$_8$ 8.15$_8$	(O) 5.69$_0$ 5.85$_0$ 8.15$_3$	(O) 5.69$_5$ 5.83$_6$ 8.15$_2$
Er	(O) 5.69$_8$ 5.81$_7$ 8.14$_7$	(O) 5.70$_0$ 5.81$_9$ 8.14$_1$	(O) 5.69$_6$ 5.81$_8$ 8.11$_8$
Yb	(O) 5.69$_8$ 5.79$_1$ 8.13$_0$	(O) 5.70$_0$ 5.79$_2$ 8.12$_5$	(O) 5.69$_5$ 5.79$_3$ 8.11$_9$
Lu	(O) 5.70$_0$ 5.77$_0$ 8.12$_7$	(O) 5.70$_1$ 5.77$_2$ 8.12$_1$	(O) 5.69$_7$ 5.76$_9$ 8.11$_7$
Y	(O) 5.70$_0$ 5.83$_4$ 8.15$_1$	(O) 5.69$_3$ 5.83$_2$ 8.14$_9$	(O) 5.69$_6$ 5.83$_0$ 8.14$_7$
Cr	(C) 3.90$_5$	(C) 3.96$_4$	(C) 3.90$_0$
Ga	(C) 3.90$_7$	(C) 3.90$_5$	(C) 3.90$_2$
In	(O) 5.65$_9$ 5.72$_7$ 8.05$_1$	(O) 5.66$_2$ 5.72$_7$ 8.05$_3$	(O) 5.69$_7$ 5.72$_4$ 8.04$_7$
Fe	(C) 3.93$_3$	(C) 3.93$_2$	(C) 3.91$_0$

TABLEAU II-6b

avec, O = Orthorhombique C = Cubique

Figure II-7 : Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_x M^{V} La^{III} O_6$ avec M^{V} = Nb , Ta ou Sb



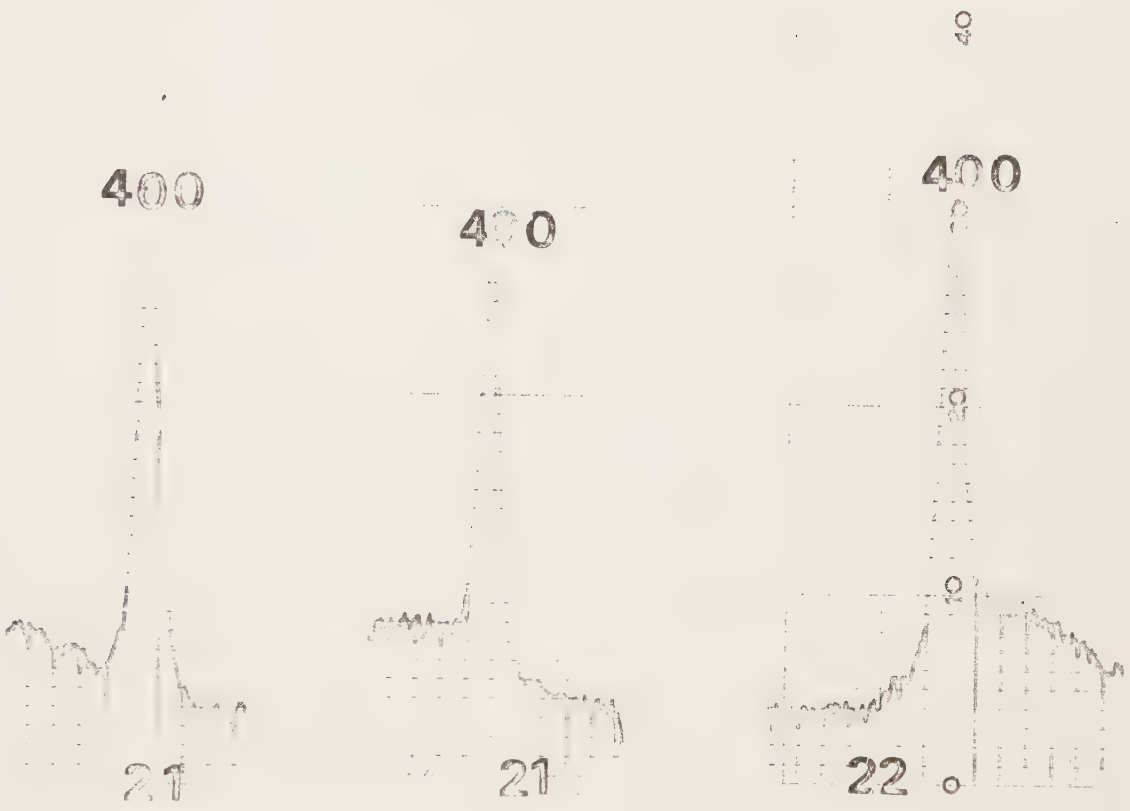
avec,

A= solution solide de substitution limitée à $0 \leqslant x < 0,2$

C= composé défini Ca Ba $M^{V} La^{III} O_6$

B= solution solide de substitution limitée à $1,8 < x \leqslant 2$

Figure II-8a : Déplacement des raies d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



(1) (2) (3)

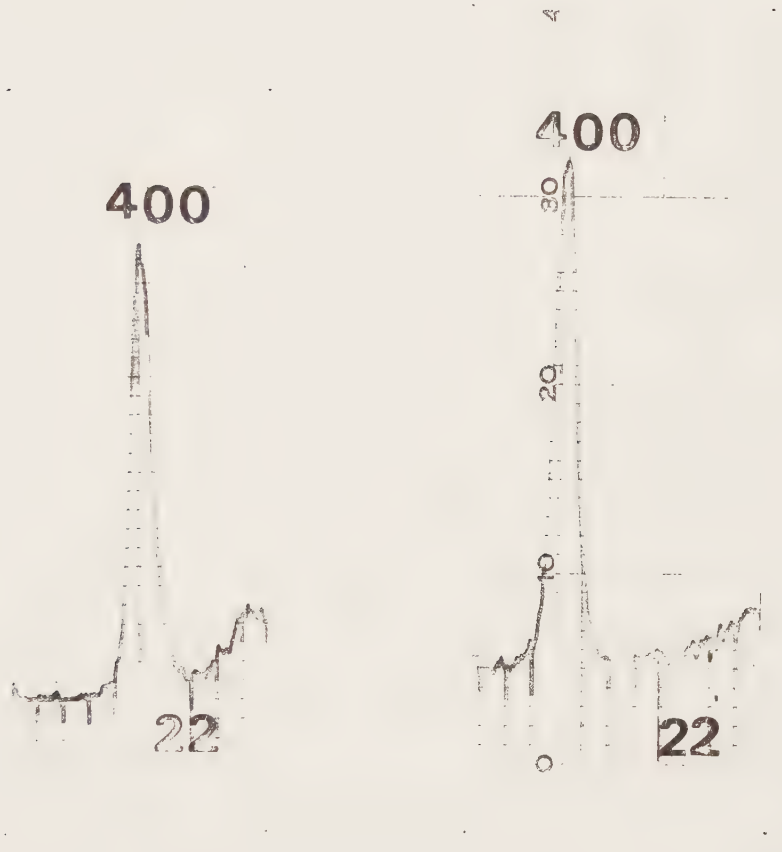
(1) x=2

(2) x=1,8

(3) x=1

Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_x$ Nb(V) La(III) O_6

Figure II-8b : Déplacement des raies d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



(4) (5)

(4) x=0,2

(5) x=0

Systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_x$ Nb(V) La(III) O_6

cas du système $Ca_{2-x}Ba_xNb^{V}La^{III}O_6$ à titre d'exemple, confirme ceci. Par ailleurs, deux domaines biphasés se présentant pour $0.2<x<1$ et $1.<x<1,8$. Les paramètres de la maille déformée ainsi que ceux de la maille réelle sont rassemblés dans les tableaux II-7a et II-7b.

Remarques

L'étude effectuée concernant les composés définis quaternaires $CaBa\ M^{V}M^{III}O_6$ associant différents cations trivalents M^{III} pour les mêmes cations pentavalents n'ont pas donné les résultats escomptés. En effet, pour les cations trivalents M^{III} de dimensions inférieures à celle de La^{III}, une zone de démixion apparait même en jouant sur la température de frittage (1200°, 1300°, 1400°, 1500°C) et sur le temps (2, 12, 24, 48 heures) de cuisson.

6 - Systèmes pseudo-binaires $Pb_2Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$ et $Ba_{2-x}Pb_xTi^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$ pour $0\leqslant x\leqslant 2$

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II-8. Dans la mesure où nous obtenons une phase pure pour les oxydes ternaires $Pb_2M^{V}Co^{III}O_6$ de départ, les paramètres de la maille sont donnés dans le même tableau II-8. Une étude des systèmes pseudo-binaires $Pb_2Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$ puis $Ba_{2-x}Pb_xTi^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$ a été entreprise pour $0\leqslant x\leqslant 2$ dans le cas où le composé de départ $Pb_2M^{V}Co^{III}O_6$ cristallise dans la structure pérovskite analogue à celle de $BaTiO_3$ ou de $PbTiO_3$, autres composés limités du diagramme pseudo-binaire envisagé. Ceci a permis de mettre en évidence l'existence de solutions solides en toutes proportions de structure pérovskite pour $M^{V} = Nb^{V}$ ou Ta^{V}. Les diffractogrammes ont été rapportés à la maille (X1) pérovskite. L'évolution de la symétrie ainsi que celle des paramètres de la maille (X1) est donnée par les figures II-9 et II-10 tandis que les valeurs numériques sont présentées dans les tableaux II-9 et II-10.

IV- DISCUSSION

L'étude d'ensemble effectuée sur des céramiques nous a permis de synthétiser des phases ternaires et quaternaires le plus souvent de structure pérovskite. En ce qui concerne les pérovskites ternaires

SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$ - SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE PSEUDO-CUBIQUE (X8)

X \ M^{V}	Nb	Ta	Sb
X = 0	(P-M) a=8.16$_3$ b=8.15$_5$ β=92°5	(P-M) a=8.17$_4$ b=8.16$_8$ β=92°10	(P-M) a=8.16$_8$ b=8.16$_4$ β=91°55
	(P-M) 8.14$_6$ 8.14$_0$ β 92°8 (II-1)	(P-M) 8.15$_0$ 8.14$_4$ β 92°9 (II-1)	
X = 1	(T) 8.32$_7$ 8.34$_1$	(T) 8.32$_7$ 8.34$_4$	(T) 8.33$_1$ 8.33$_8$
X = 2	(T) 8.60$_7$ 8.68$_8$	(O) 8.61$_7$ 8.64$_8$ 8.76$_2$	(T) 8.60$_9$ 8.67$_5$
	(T) 8.60$_7$ 8.69 (I-16)	(O) 8.61$_1$ 8.63$_9$ 8.76$_4$ (I-17)	
		(C) 8.62 (I-16)	

TABLEAU II-7a

P-M = Pseudo-monoclinique T = quadratique O = Orthorhombique C = Cubique

SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$ - SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE REELLE PEROVSKITE.

X \ M^V	Nb	Ta	Sb
X = 0	(O) $a=5.66_6$ $b=5.87_7$ $c=8.15_5$	(O) $a=5.66_9$ $b=5.88_8$ $c=8.16_8$	(O) $a=5.67_9$ $b=5.87_2$ $c=8.16_2$
	(O) 5.65_2 5.86_6 8.14_0 (II-1)	(O) 5.65_4 5.89_0 8.14_4 (II-1)	
X = 1	(T) 8.32_7 8.34_1	(T) 8.32_7 8.34_4	(T) 8.33_7 8.33_8
X = 2	(T) 8.60_7 8.68_8	(O) 8.61_7 8.64_8 8.76_2	(T) 8.60_9 8.67_5
	(T) 8.60_7 8.69 (I-16)	(O) 8.61_1 8.63_9 8.76_4 (I-17)	
		(C) 8.62 (I-16)	

TABLEAU II-7b

avec, O = Orthorhombique T = Quadratique C = Cubique

OXYDES TERNAIRES $Pb_2M^{V}Co^{III}O_6$

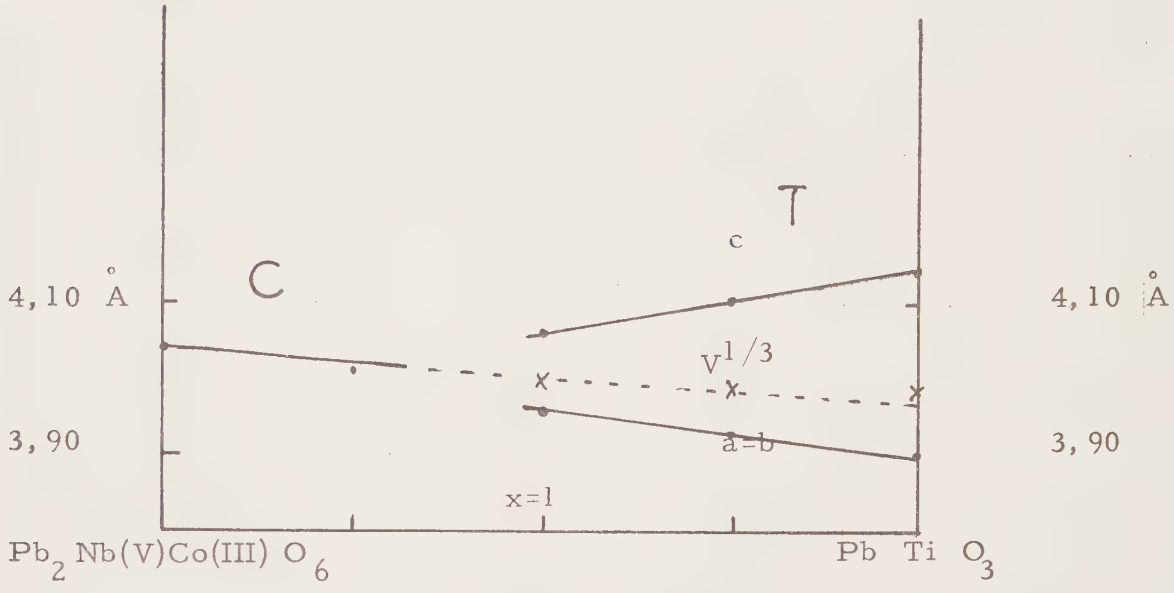
M^{V}	800° - 2 h. + 1100° - 1h.	800° - 2h. + 1100° - 2h.	800° - 2h. + 1100° - 4h.	800° - 2h. + 1200° - 1h.	800° - 2h. + 1200 - 2 h.	800° - 2h. + 1200° - 4 h.
Sb	Py	Py $a = 10.50_1$ Å	Py	Py	Py	Py
Nb	Pe + Py	Pe	Pe	Pe	Pe	Pe $a = 4.04_2$ Å
Ta	Pe + Py	Pe + Py	Pe + Py	Pe	Pe	Py $a = 10.51_1$ Å

TABLEAU II-8

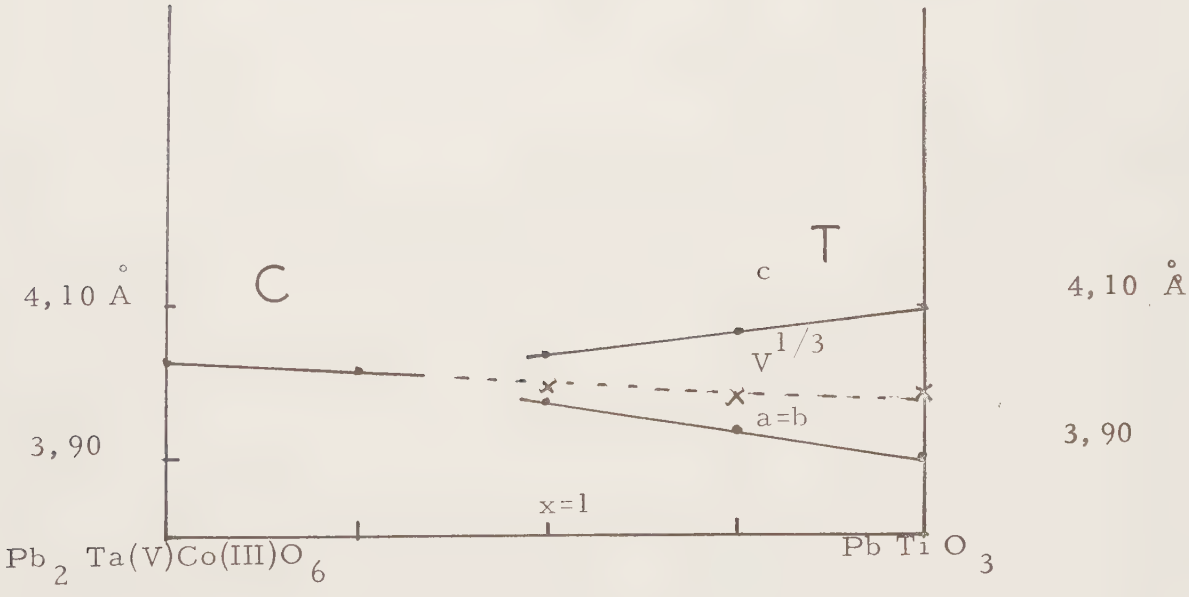
avec, Pe = Pérovskite Py : Pyrochlore

Figure II-9 : Systèmes pseudo-binaires $Pb_2 Ti(IV)_{2-x}(M(V)_{0,5}Co(III)_{0,5})_x O_6$

Evolution, en fonction de x , de la symétrie et des paramètres de la maille (X1) pérovsl



$Pb_2 Ti(IV)_{2-x}(Nb(V)_{0,5} Co(III)_{0,5})_x O_6$

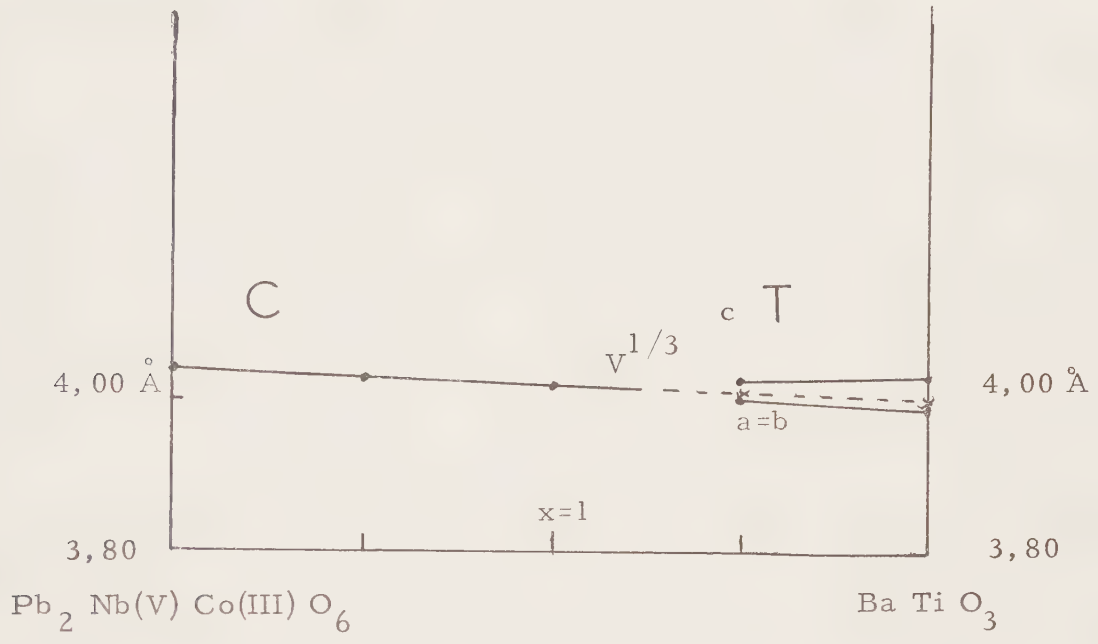


C = Cubique T = Quadratique

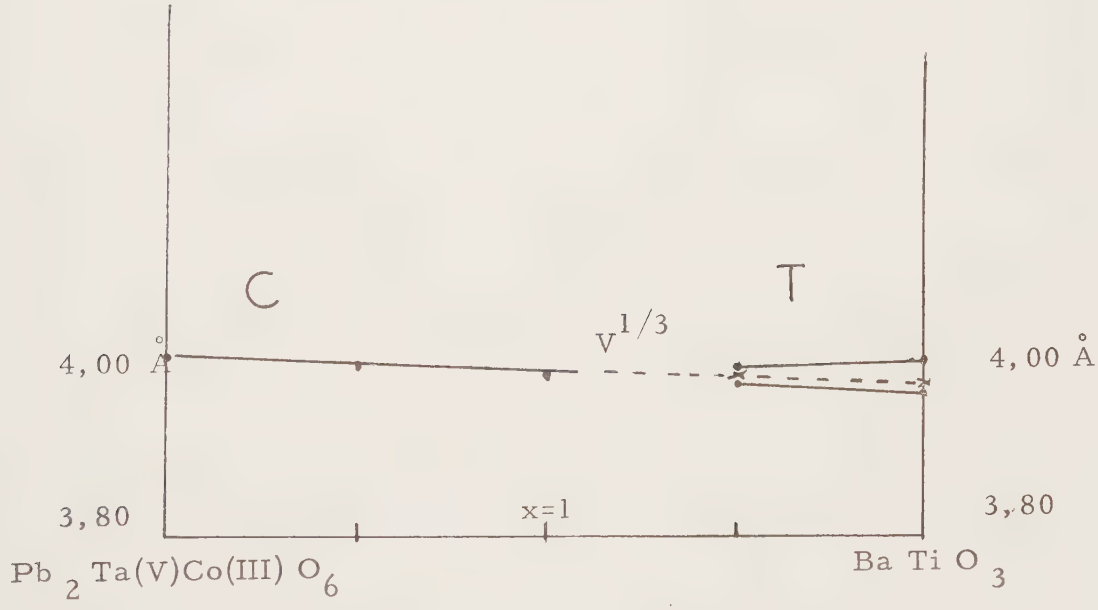
$Pb_2 Ti(IV)_{2-x}(Ta(V)_{0,5} Co(III)_{0,5})_x O_6$

igure II-10 : Systèmes pseudo-binaires $Ba_{2-x}Pb_x\ Ti(IV)_{2-x}(M(V)_{0,5}Co(III)_{0,5})_x$

volution, en fonction de x , de la symétrie et des paramètres de la maille(X1) pérovskite



$Ba_{2-x}\ Pb_x\ Ti(IV)_{2-x}(Nb(V)_{0,5}Co(III)_{0,5})_x\ O_6$



C = Cubique T = Quadratique

$Ba_{2-x}\ Pb_x\ Ti(IV)_{2-x}(Ta(V)_{0,5}Co(III)_{0,5})_x\ O_6$

SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Pb_2Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$: SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE (X1) PEROVSKITE

X \ M^V	Nb	Ta
2	(C) a = 4.042 Å	(C) a = 4.035 Å
1.5	(C) a = 4.015	(C) a = 4.014
1	(T) a = 3.965 c = 4.060	(T) a = 3.975 c = 4.034
0.5	(T) a = 3.930 c = 4.103	(T) a = 3.934 c = 4.068
0	(T) a = 3.899 c = 4.148 (T) a = 3.904 c = 4.150 (II-4)	(T) a = 3.899 c = 4.148 (T) a = 3.904 c = 4.150 (II-4)

TABLEAU II-9

C = Cubique T = Quadratique

SYSTEMES PSEUDO-BINAIRES $Ba_{2-x}Pb_xTi^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0.5}Co^{III}_{0.5})_xO_6$: SYMETRIE ET PARAMETRES DE LA MAILLE (X1) PEROVSKITE.

X \ M^V	Nb	Ta
2	(C) a = 4.042 Å	(C) a = 4.035 Å
1.5	(C) a = 4.029	(C) a = 4.024
1	(C) a = 4.018	(C) a = 4.012
0.5	(T) a = 4.005 c = 4.028	(T) a = 4.005 c = 4.022
0	(T) a = 3.988 c = 4.029	(T) a = 3.988 c = 4.029
	(T) a = 3.989 c = 4.029 (II-3)	(T) a = 3.989 c = 4.029 (II-3)

TABLEAU II-10

C = Cubique T = Quadratique

$Ca_2M^{V}M^{III}O_6$, nos résultats sont comparables à ceux de Fesenko et Filip'ev (II-1). Les auteurs ont observé cependant une déformation monoclinique très faible ($\beta' < 90°12'$) de la maille orthorhombique (X4) pour certaines de leurs phases pérovskites. Ils signalent également pour quelques cas l'existence d'une phase inconnue dans leurs composés.

Pour les pérovskites ternaires $Pb_2M^{V}Co^{III}O_6$, $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$, $Sr_2M^{V}La^{III}O_6$, $Ba_2M^{V}La^{III}O_6$ et quaternaires Ca Sr $M^{V}M^{III}O_6$, Ca Ba $M^{V}M^{III}O_6$, il y a lieu de noter que les composés associant de "gros" cations trivalents M^{III} comme les lanthanides sont rapportés à la maille multiple pérovskite (X4) ou (X8) : l'importance relative de l'intensité des raies supplémentaires de surstructure laisse supposer qu'il s'agit de pérovskites de type ordonné : les chapitres suivant apporteront des précisions à ce sujet ; ceux contenant de "petits" cations trivalents M^{III} comme Co^{III} ou Fe^{III}, sont rapportés à la maille simple pérovskite (X1) cubique ou déformée. Ce sont des pérovskites de type statistique.

Les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ et quaternaires Ca Sr $M^{V}M^{III}O_6$ à base de Nb^{V}, Ta^{V} ou Sb^{V} sont isotypes lorsque les cations trivalents M^{III} représentent les lanthanides, l'yttrium ou l'indium. La décroissance régulière des paramètres de la maille (X8) traduit la contraction lanthanidique en fonction du numéro atomique. La déformation angulaire β de la maille (X8) pseudo-monoclinique ainsi que les paramètres sont du même ordre de grandeur pour tous les composés à base de Nb^{V}, Ta^{V} ou Sb^{V} mettant en jeu le même cation M^{III} trivalent : les dimensions relativement voisines de ces trois cations pentavalents sont à l'origine de ceci. Pour ces mêmes pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ et quaternaires Ca Sr $M^{V}M^{III}O_6$, la déformation angulaire β de la maille (X8) est maximale pour des cations M^{III} de dimensions voisines de celle de Ca^{II} : une explication en sera proposée quand nous étudierons le mode de remplissage de leurs sites cationiques.

Pour les systèmes pseudo-binaire $Ca_{2-x}Sr_xM^{V}La^{III}O_6$, la symétrie et les paramètres de la pseudo-maille pérovskite (X1) diminuent avec la teneur en strontium : la dimension relativement importante de Sr^{II} par rapport à celle de Ca^{II} explique ceci :

Sr^{II} (1,15 Å) et Ca^{II} (0,99 Å) -(II-5) .

Par ailleurs , l'existence d'une gamme limitée de solutions solides ainsi que l'apparition de composés définis pour les systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_x M^{V} La^{III} O_6$ trouveront leur explication plus loin dans le chapitre traitant le mode de répartition des cations .

L'étude des systèmes pseudo-binaires $Pb_2 Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0,5} Co^{III}_{0,5x}) O_6$ et $Ba_{2-x}Pb_x Ti^{IV}_{2-x} (M^{V}_{0,5} Co^{III}_{0,5})_x O_6$ fait apparaitre l'importance des traitements thermiques sur la stabilisation de la phase pérovskite par rapport à la phase pyrochlore , en partant de la proportion devant conduire à une phase pérovskite : les oxydes ternaires $Pb_2 M^{V} Co^{III} O_6$ qui cristallisent dans la structure pyrochlore doivent présenter un défaut important d'oxygène ; rappelons que le septième oxygène ne semble pas nécessaire à la stabilité de ce type structural .

Pour les solutions solides en toutes proportions $Pb_2 Ti^{IV}_{2-x} (M^{V}_{0,5} Co^{III}_{O,5})_x O_6$ et $Ba_{2-x}Pb_x Ti^{IV}_{2-x}(M^{V}_{0,5}Co^{III}_{0,5}) O_6$ avec M^{V}=Nb ou Ta, de structure pérovskite , la symétrie ainsi que les paramètres augmentent quand x croit : ceci est prévisible à partir de la symétrie et des paramètres de composés de départ.

En conclusion , cette étude sur céramiques fait apparaitre le problème posé par le mode de remplissage cationique des phases "multiples"pérovskites ainsi obtenues .

CHAPITRE III

Etude sur monocristaux : structure cristalline de la phase ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ de type pérovskite ordonné.

I - INTRODUCTION

A notre connaissance, aucune étude structurale n'a été encore effectuée sur des monocristaux de pérovskites ternaires $A_2M^{V}M^{III}O_6$ associant des cations bivalents, trivalents et pentavalents. Nous pensions qu'une telle étude devait apporter des informations précises sur le problème du mode de remplissage des sites cationiques, posé par la mise en jeu de plusieurs cations de nature, de dimensions et de nombre d'oxydation différents. Aussi avons nous envisagé d'effectuer une étude structurale sur des monocristaux d'un des oxydes ternaires $Ca_2Ta^{V}M^{III}O_6$ où M^{III} désigne l'un des cations de plus grand rayon de la famille des lanthanides. Nous allons décrire nos essais de cristallogénèse et la structure de l'oxyde ternaire finalement retenu $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$.

II - TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES.

1 - Essais de cristallisation

De nombreux essais de cristallisation ont été effectués,

- par frittage à 1300°, 1400° et 1500°C pendant vingt quatre , quarante huit et quatre vingt seize heures, avec ou sans programmation de l'abaissement de température,
- par la méthode du flux vers 1200° - 1300°C. Le soluté était constitué par un mélange en proportions stoéchiométriques de $CaCO_3$, Ta_2O_5 et M_2O_3, le fondant, PbO ou un mélange PbO/PbF_2, le rapport massique soluté/solvant était égal à 1/6, 1/8, 1/10 et 1/12,
- par la méthode du flux en utilisant $CaCl_2$ comme fondant, le rapport massique soluté/solvant étant égal à 1/2 ou 1/3. La dissolution, opérée à 1300°C pendant deux ou trois heures a été suivie d'un abaissement de température programmé de 10°C ou de 20°C par heure. Des cristaux de $Ca_2Ta^{V}M^{III}O_6$

où M^{III} = La, Pr, Nd ou Sm ont été ainsi obtenus sous forme d'agglomérats. Ils ont le plus souvent la couleur de l'oxyde de terre correspondant.

Il faut souligner que l'obtention de monocristaux s'est avérée particulièrement difficile. D'une part, la symétrie pseudo-cubique de nos composés favorise l'apparition de mâcle, d'autre part, les oxydes de terres rares et CaO, obtenu en phase intermédiaire, sont particulièrement réfractaires et insolubles.

2 - Caractérisation des cristaux

Les cristaux préparés sont très fortement agglomérés au sein d'une gangue dont on les extrait en dissolvant le fondant dans l'eau bouillante. Il a été impossible d'accélérer l'extraction par addition d'acide nitrique car cet acide attaque les cristaux. Ceux-ci se présentent essentiellement sous deux faciès, cubes et prismes à base rectangle possédant une nette direction d'allongement. L'examen au microscope polarisant, entre nicols croisés, a montré que la plupart des cristaux sont polydomaines. Cependant, quelques uns se sont avérés monodomaines en présentant une extinction homogène.

Nous avons vérifié que les cristaux obtenus s'apparentent bien aux composés que nous avons préparés sous forme de poudre et qui ont fait l'objet de notre précédent chapitre. Pour cela, nous en avons réduit une quantité suffisante à l'état de poudre de manière à enregistrer leur diagramme de Debye et Scherrer : nous avons ainsi retrouvé les mêmes raies et constaté l'absence totale de raies attribuables soit aux oxydes de départ, soit au solvant, soit même à un autre composé qui aurait pu se former.

3 - Caractérisation de la maille cristalline : paramètres et groupe spatial.

Un monocristal de $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ a été monté sur une tête goniométrique solidaire d'un goniomètre Weissenberg Nonius. La source de rayons X était constituée d'un bloc Philips PW 1009, fonctionnant avec un tube scellé à anticathode de cuivre. Un cliché de cristal tournant a donné la périodicité suivant l'axe $\vec{c}$. Les clichés de Weissenberg des huit plans du réseau réciproque, orthogonaux à $\vec{c}$ ont été enregistrés par la méthode d'équiinclinaison selon la technique des films multiples. La maille cristalline a bien la symétrie

orthorhombique. Les paramètres déduits de ces diagrammes sont :

$$a = 5.71 \pm 0.02 \text{ Å}$$
$$b = 5.84 \pm 0.02 \text{ Å}$$
$$c = 8.14 \pm 0.02 \text{ Å}$$

Nous retrouvons les mêmes résultats qu'à partir des diagrammes de poudre.

La connaissance des axes de la maille orthorhombique permet d'indicer les réflexions et d'en rechercher les lois de présence systématique :

- h k l sans conditions
- h 0 l h + l = 2n
- h 0 0 (h = 2n)
- 0 0 l (l = 2n)

Ces lois sont compatibles avec trois groupes spatiaux orthorhombiques : Pmnm, $P2_1nm$ et $Pmn2_1$.

4 - Mesure et correction des intensités diffractées

Le noircissement des taches obtenues sur les clichés a été mesuré à l'aide d'un microdensitomètre intégrateur JOYCE.

Les corrections de Lorentz Polarisation ont été faites simultanément, en effectuant le produit de l'intensité déduite des mesures au microdensitomètre par le facteur

$$PL^{-1} = \frac{2 \cos\mu_n \sin\gamma}{1 + \cos^2 2\theta}$$

μ_n = l'angle d'équiinclinaison de la strate d'ordre n.

γ = la projection sur le plan équatorial de l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

PL^{-1} a été calculé sur IBM 1130 d'après un programme mis au point au laboratoire. Les facteurs de diffusion atomique ont été extrapolés à partir des valeurs données dans les Tables Internationales (III-1) en admettant, comme approximation valable, que les atomes sont dans l'état d'ionisation Ca^{+2}, Ta^{+5}, La^{+3} et O^{2-}.

Le coefficient μ d'absorption linéaire du composé $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ est

de 1220 cm^{-1} pour la radiation K_α du cuivre utilisée. Aussi, une correction d'absorption s'imposait-elle malgré la très petite taille de notre cristal. Le facteur correctif A^{-1} des intensités a été calculé également sur IBM 1130 en assimilant notre cristal, de faciès cubique, à une sphère de rayon R = 0,06 mm, par interpolation des valeurs de A^{-1}, fournies par les Tables Internationales (III-2), en fonction de θ pour une valeur de μR déterminée, égale à 7 dans notre cas.

III - RECHERCHE DE LA STRUCTURE

1 - Etude de la fonction de Patterson

Les projections de la fonction de Patterson effectués parallèlement à l'axe $\vec{c}$ de la maille réelle orthorhombique (X4) ainsi que parallèlement à l'axe $\vec{a}$ de la maille multiple (X8) confirment globalement le type structural pérovskite. Cependant, l'effet de limitation de série et l'accumulation des vecteurs interatomiques ne permettent pas de déduire directement les positions des atomes lourds. Nous avons recouru à la méthode d'essais et erreurs pour envisager toutes les hypothèses possibles de répartition des cations compatibles avec les trois groupes spatiaux qui devaient être envisagés.

2 - Méthode d'essais et erreurs

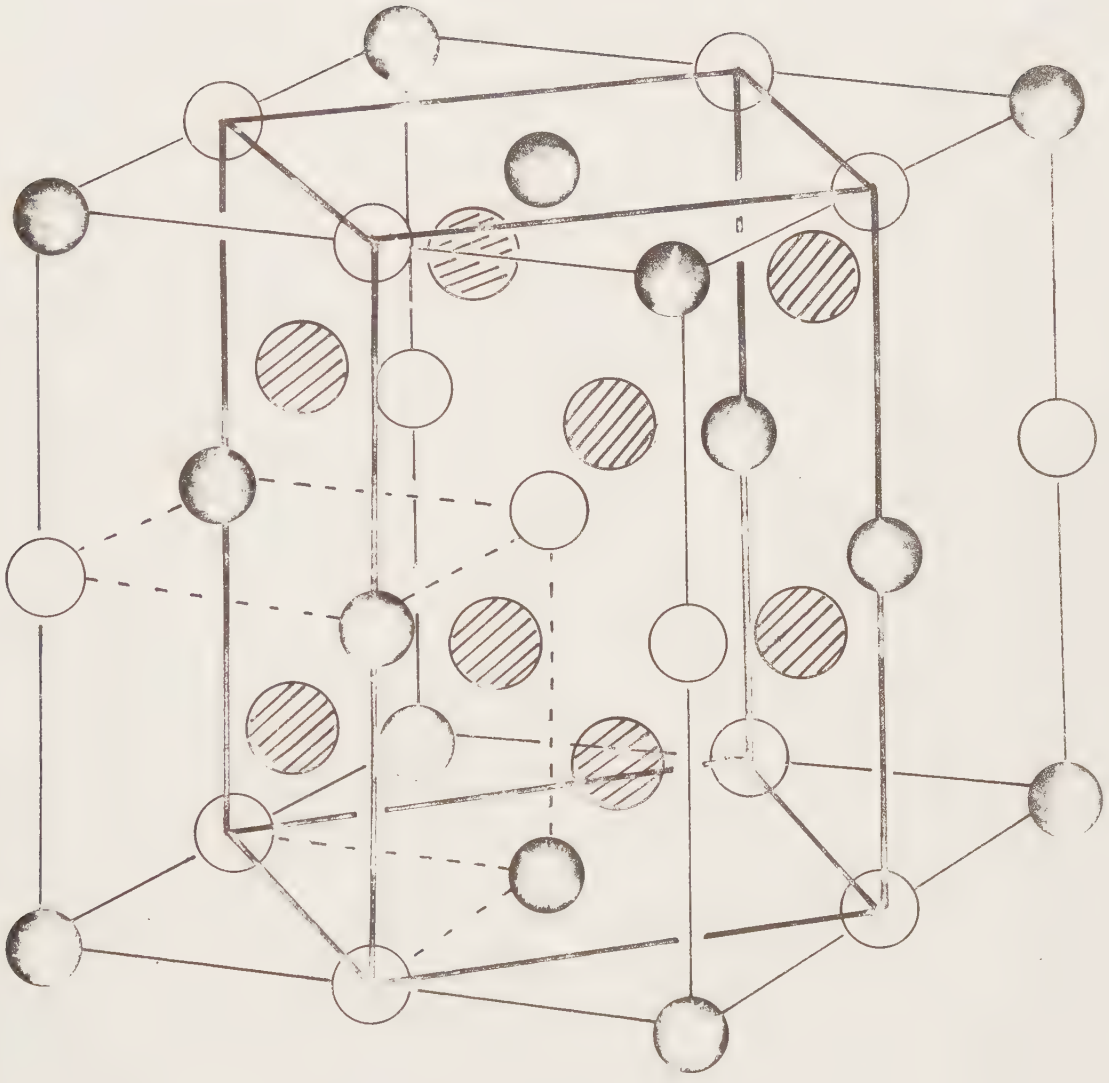
La structure pérovskite représentée par la figure III-1 possède deux sous-réseaux cationiques à savoir :

- les sites octaèdriques entourés par six atomes d'oxygène. La terminologie site B sera utilisée à cet effet.
- les sites dodécaédriques délimités par le réseau tridimensionnel d'octaèdres BO_6 à sommets communs. La notation site A, de coordinence 12, sera utilisée dans ce cas.

Le sous-réseau anionique que nous noterons X constitue la charpente du type structural.

Pour que les trois groupes spatiaux Pmnm, $P2_1nm$ et $Pmn2_1$ soient compatibles avec la structure pérovskite représentée par la figure III-1, les coordonnées atomiques doivent être rapportées à une maille (X4) dont la base C est représentée par la figure III-2 et dont l'axe oz est parallèle à l'axe b de la maille (X8). Rappelons que la maille réelle (X4) contient deux unités formulaires $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$.

Figure III-1 : Sites A et B cationiques dans la structure pérovskite .



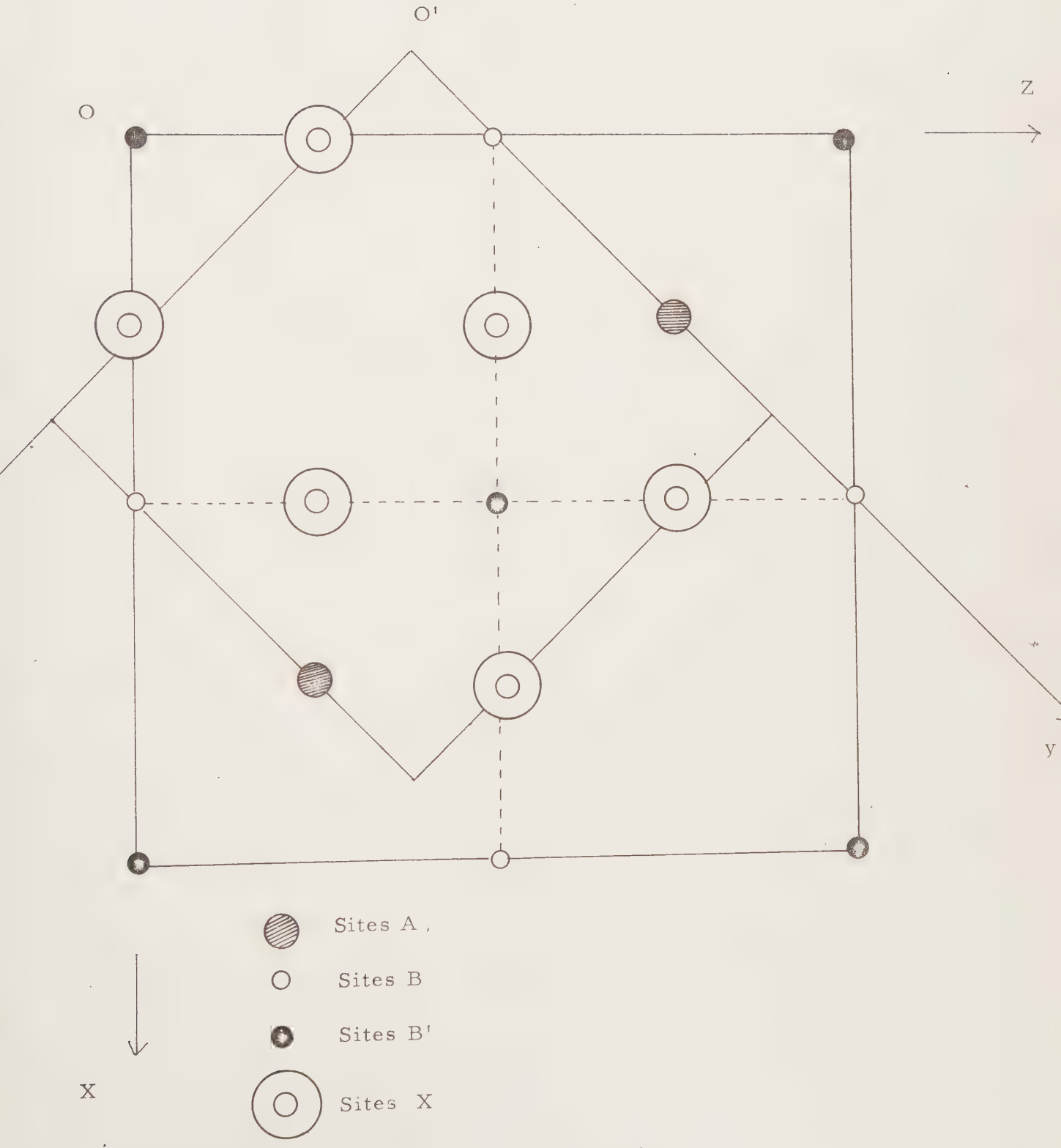
——— et - - - - Pseudo-maille pérovskite (X1)

——— Maille multiple (X8) à base C centrée

——— Maille réelle orthorhombique (X4)

Sites B Sites B' Sites A

Figure III-2 : Relation entre les mailles (X8) et (X4).



avec, OX et OZ : axes de la maille (X8)
O'x et O'y : axes de la maille (X4) choisie

Les quatre axes sont coplanaires

Les quatre sites A sont symétriquement liés : la distribution des cations dans ce sous-réseau ne peut donc être que statistique ; ceci impose une répartition ordonnée pour les cations B pour que soit conservé le type structural : il existe effectivement deux séries de positions symétriquement indépendantes pour les sites B.

Groupe $Pmn2_1$

Les positions permises par ce groupe sont les suivantes (IV-3).

multiplicité	Positions de Wyckoff	Coordonnées des positions
4	b	$xyz\ ;\ \bar{x}yz\ ;\ \frac{1}{2}-x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z$
2	a	$0yz\ ;\ \frac{1}{2}\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z$

La correspondance entre ces positions et celles des sites A, B et X s'établit ainsi :

2(a)	$0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	4 sites A
2(a)	$0\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}$	
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ 0\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}$	4 sites B
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ 0$	
4(b)	$\frac{1}{4}\ 0\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ 0\ 0$	12 sites X
	$\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{2}$	
4(b)	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ 0$	
	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}$	
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	

Groupe Pmnm

Les positions permises par ce groupe sont les suivantes (IV-3).

multiplicité	notation de Wyckoff	coordonnées des positions
8	g	$xyz\ ;\ \bar{x}\bar{y}z\ ;\ \frac{1}{2}-x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}-z\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z$
		$\bar{x}yz\ ;\ x\bar{y}\bar{z}\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z\ ;\ \frac{1}{2}-x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}-z$
4	f	$xyo\ ;\ \bar{x}\bar{y}o\ ;\ \frac{1}{2}-x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}$
4	e	$oyz\ :\ o\bar{y}\bar{z}\ ;\ \frac{1}{2}-\bar{y}\ \frac{1}{2}-z\ ;\ \frac{1}{2}\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z$
4	d	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ ;$
4	c	$\frac{1}{4}\ o\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{3}{4}\ o\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{1}{4}\ o\ \frac{3}{4}\ ;\ \frac{3}{4}\ o\ \frac{1}{4}$
2	b	$o\ y\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{1}{2}\ \bar{y}\ o\ ;$
2	a	$o\ y\ o\ ;\ \frac{1}{2}\ \bar{y}\ \frac{1}{2}\ ;$

La correspondance entre les positions de Wyckoff de ce groupe et les sites A, B et X est la suivante :

4(e)	$0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ 0\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	4 sites A
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ 0\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}$	4 sites B
2(b)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ 0$	
4(e)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ 0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$ $\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	12 sites X
4(f)	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ 0$ $\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
4(f)	$\frac{1}{4}\ 0\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ 0\ 0$ $\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{2}\ ;\ \frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{2}$	

Ces positions réservent la possibilité d'ordre sur les sites A et sur les sites B pour lesquels sont proposées deux séries de positions symétriquement indépendantes. Rappelons que le type structural n'est conservé que si la répartition des cations est ordonnée au moins sur l'un des sous-réseaux A ou B.

Groupe $P2_1nm$

Les positions permises par ce groupe sont les suivantes (IV-3).

multiplicité	Positions de Wyckoff	Coordonnées des positions
4	b	$xyz\ ;\ x\bar{y}z\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}-z\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}+z$
2	a	$xyo\ ;\ \frac{1}{2}+x\ \bar{y}\ \frac{1}{2}$

Les positions attribuables aux sites A, B et X sont :

4(b)	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	4 sites A
	$0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ ;\ 0\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	
2(a)	$0\ \frac{1}{4}\ 0\ ;\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}$	4 sites B
2(a)	$\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ 0\ ;\ 0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}$	
4(b)	$0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\quad 0\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}$	12 sites X
	$\frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\quad \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}$	
2(a)	$\frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
2(a)	$\frac{1}{4}\ 0\ 0\ ;\ \frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{2}$	
2(a)	$\frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ 0\ ;\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	
2(a)	$\frac{3}{4}\ 0\ 0\ ;\ \frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{2}$	

Il apparait que, pour ce groupe spatial la possibilité de répartition ordonnée n'existe que pour le sous-réseau B.

Ceci étant, il faut rechercher la nature des cations qui vont peupler les

sites métalliques A et B, les sites X étant occupés par les atomes d'oxygène. Rappelons que les sites A dodécaédriques conviennent mieux aux gros cations et les sites B octaédriques, plus petits, aux cations de faibles dimensions.

La phase ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ associe des cations de charges aussi bien que de dimensions différentes : $r(Ta^{V}) = 0.7$ Å, $r(La^{III}) = 1.15$ Å et $r(Ca^{II}) = 0.99$ Å en considérant l'échelle des rayons ioniques donnés par Greenwood (II-5).

Dès lors, deux modes de remplissage cationique se présentent :

- les sites A contiendraient la totalité des ions calcium tandis que les ions tantale et les ions lanthane, malgré la dimension relativement importante de ces derniers, viendraient s'ordonner sur les sites B, plus petits. Ce mode de remplissage est compatible avec les trois groupes spatiaux Pmnm, $P2_1nm$ et $Pmn2_1$. Nous appellerons ceci, remplissage cationique de type "normal" et le représenterons par, $(Ca_2)_A (Ta^{V}La^{III})_B O_6$,

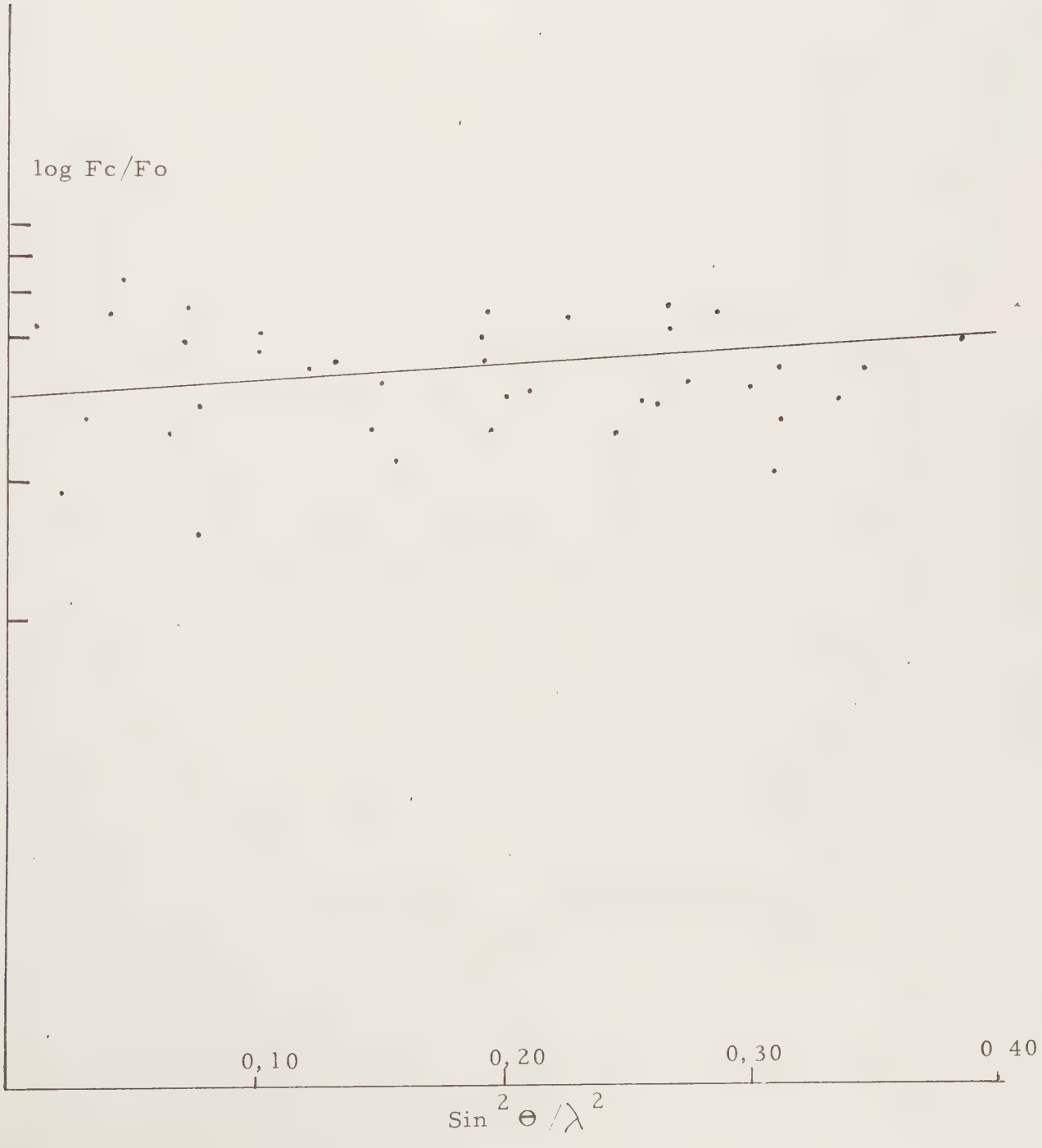
- les ions tantale ainsi que la moitié des ions calcium viendraient s'ordonner sur les sites B tandis que les ions calcium restants et les ions lanthane occuperaient les sites A. Les groupes spatiaux $P2_1nm$ et Pmnm imposent une distribution statistique dans le sous-réseau A et, ordonnée, dans le sous-réseau B mais le troisième $Pmn2_1$, permet une distribution ordonnée sur les deux sous-réseaux A et B. Nous appellerons ce modèle, remplissage cationique de type "inverse" et le représenterons par, $(Ca^{II}La^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_B O_6$.

Un calcul de facteurs de structure a été effectué sur IBM 1130 en considérant les différentes hypothèses de structure, envisagées précédemment dans les trois cas de groupe spatial.

Une remise à l'échelle absolue a été faite pour les huit strates, en effectuant le tracé de la courbe, $\mathrm{Log}\left(\frac{Fc}{Fo}\right) = f\left(\sin^2\theta\ \lambda^{-2}\right)$. La figure III-3 donne, à titre d'exemple, le calcul fait pour la strate hkl dans l'hypothèse de remplissage de type inverse, pour le groupe spatial $P2_1nm$.

Pour tous les affinements effectués nous avons utilisé le programme de Busing, Martin et Lévy (III-4) sur I.B.M. 370 au CIRCE d'ORSAY.

Figure III-3 : Phase ternaire $Ca_2Ta(V)La(III)O_6$: Remise à l'échelle absolue - Structure de type " inverse " - groupe d'espace $P\ 2_1\ n\ m$



L'affinement, basé sur les 272 réflexions indépendantes de la sphère réciproque, a porté sur un nombre maximum de paramètres variables de 57. Le tableau III-1 donne l'évolution de facteur R défini par la relation :

$$R = \frac{\Sigma |Fo| - k|Fc|}{\Sigma |Fo|}$$

Pour chaque hypothèse de structure, l'affinement a porté en premier lieu sur les huit facteurs d'échelle, sur les coordonnées atomiques de tous les cations, après avoir écarté ceux-ci de leurs positions idéales (pour éviter la pseudo-singularité de la matrice des coefficients des équations normales) ainsi que sur leur coefficient isotrope d'agitation thermique (16 paramètres variables).

A ce stade, les valeurs du facteur R calculées pour un mode de distribution "normal" se sont avérées nettement supérieures à celles qui correspondaient à un mode de distribution "inverse". La différence était sufisamment significative pour que soit rejeté le mode de distribution "normal".

Nous avons donc continué l'affinement pour l'hypothèse de type "inverse" dans le cas le plus favorable, du groupe spatial $P2_1nm$. Nous avons de plus poursuivi l'affinement pour le groupe Pmnm, dont $P2_1nm$ est un sous-groupe afin de tester la validité des différences sur les coordonnées atomiques fournies dans les deux cas par le dernier cycle d'affinement. Les coordonnées des atomes d'oxygène ont été débloquées après avoir également écarté ces atomes de leurs positions idéales. Les valeurs de R ainsi obtenues sont finalement de $0,14_6$ avec le groupe spatial $P2_1nm$ et $0,15_9$ avec le groupe d'espace Pmnm. Nous avons choisi de décrire la structure pour le groupe de recouvrement $P2_1nm$ qui a donné le meilleur facteur de reliabilité. Toutefois, nous avons constaté que les déplacements, par rapport à leur position idéale, des atomes de tantale sont du même ordre de grandeur pour les deux groupes spatiaux $P2_1nm$ et Pmnm.

Le tableau III-2 donne les coordonnées réduites des atomes, les multiplicateurs de position des cations et l'écart type correspondant.

TABLEAU III-1 : EVOLUTION DU FACTEUR DE RELIABILITE POUR CHAQUE HYPOTHESE STRUCTURALE CONSIDEREE .

Modèle structural proposé	Remplissage cationique de type "inverse" $(Ca^{II}\ La^{III})_A(Ta^{V}\ Ca^{II})_B\ O_6$			Remplissage cationique de type " normal " $(Ca^{II}\ Ca^{II})_A\ (Ta^{V}\ La^{III})_B\ O_6$		
Groupes spatiaux	$P\,2_1n\,m$	$P\,m\,n\,m$	$P\,m\,n\,2_1$	$P\,2_1n\,m$	$P\,m\,n\,m$	$P\,m\,n\,2_1$
	Sites A D.S / Sites B D.O	Sites A D.S / Sites B D.O	Sites A D.O / Sites B D.O	Sites A D.S / Sites B D.O	Sites A D.S / Sites B D.O	Sites A D.S / Sites B D.O
Avant affinement	$0,26_6$	0,29	$0,27_2$	0,49	$0,40_2$	$0,34_5$
Après affinements sur les coordonnées et coefficients d'agitation thermique de tous les cations	0,16	0,17	$0,17_4$	0,28	$0,20_3$	$0,22_3$

TABLEAU III-2 : COORDONNEES REDUITES ET ECART-TYPE CORRESPONDANT POUR TOUS LES ATOMES DE L'UNITE ASYMETRIQUE - MULTIPLICATEURS DE POSITION POUR LES CATIONS.

Atomes	Coordonnées atomiques et multiplicateurs de position		Ecart-type σ	$\sigma(r)$ Å	B Å^2	$\sigma(B)$ Å^2
(Ca-La)	x	0.476	0,001	0,01	1,00	0,15
	y	0.249	0,001			
	z	0.249	0,001			
	A	0.96	0,02			
Ta	x	0.0		0,01	0,93	0,07
	y	0.228	0,001			
	z	0.0				
	A	0.505	0,006			
Ca	x	0.50		0,02	1,18	0,35
	y	0.722	0,001			
	z	0,0				
	A	0,54	0,03			
OX_I	x	0.05	0,01	0,10	1,07	
	y	0.22	0,01			
	z	0.240	0,005			
OX_{II}	x	0.19	0,02	0,14	1,07	
	y	0.50	0,015			
	z	0,0				
OX_{III}	x	0,29	0,02	0,14	1,07	
	y	0.01	0,02			
	z	0.0				
OX_{IV}	x	0.69	0,02	0,14	1,07	
	y	0.49	0,02			
	z	0.0				
OX_V	x	0.78	0,02	0,14	1,07	
	y	-0.01	0,02			
	z	0,0				

avec, xyz, coordonnées — B = coefficient isotrope d'agitation thermique

σ écart-type — A = multiplicateur de position

IV - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

La validité du mode de remplissage cationique de type inverse apparait solidement établie : des affinements sur les multiplicateurs de position qui représentent la fraction d'ions lanthane peuplant les sites octaèdriques est négligeable. La moitié des ions calcium ainsi que les ions tantale s'ordonnent sur les sites B octaèdriques tandis que les ions lanthane et les ions calcium restants se répartissent statistiquement sur les sites A dodécaédriques.

Ces résultats font apparaitre des déplacements significatifs des cations en sites A et B par rapport aux positions qu'ils occuperaient dans une structure cubique idéale : les atomes de tantale et de calcium en sites B subissent un déplacement de l'ordre de 0,1 Å à 0,2 Å parallèlement à l'axe oy ; les atomes statistiques (Ca - La) en sites A se déplacent de 0,14 Å parallèlement à l'axe ox. Pour les atomes d'oxygène, l'écart par rapport aux positions idéales est également assez important de 0,4 Å à 0,2 Å.

Les tableaux III-3a, b, c rassemblent les distances interatomiques et les écarts-types correspondants en prenant les notations suivantes pour les atomes en position générale 4(b) dans le groupe spatial $P2_1nm$

(xyz)	(xy$\bar{z}$)	(1/2 + x $\bar{y}$ 1/2 - z)	(1/2 + x $\bar{y}$ 1/2 + z)
1	2	3	4 n° de l'atome

La figure III-4 représente la maille pérovskite (X1) ainsi obtenue.

Pour chaque famille de distances interatomiques, nous avons composé la moyenne arithmétique des valeurs trouvées à la valeur de la distance interatomique correspondante dans la maille pérovskite (X1) supposée cubique idéale avec $a_o = V_o^{1/3} = 4.03_5$ Å. Ces résultats font apparaitre une déformation relativement importante des octaèdres BO_6 centrés sur l'ion calcium et sur l'ion tantale ainsi que des cubo-octaèdres centrés sur l'atome fictif A = (Ca, La).

Cette étude structurale de la phase pérovskite ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ de type ordonné nous incite à considérer le mode de remplissage cationique pour les autres phases ternaires et quaternaires de structure pérovskite mettant en jeu des cationsde nature, de dimensions ainsi que de nombre d'oxydation différents. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

TABLEAU III-3a : DISTANCES DE L'ATOME STATISTIQUE A = (Ca La) A SON ENVIRONNEMENT CUBO-OCTAEDRIQUE D'ATOMES D'OXYGENE.

	Distances (Å)	Ecart-types (Å)
$A_1 - O_{I_1}$	2,44	0,10
$A_1 - O_{I_3}$	3,08	0,10
$A_1 - O_{IV_1}$	2,76	0,14
$A_1 - O_{II_2}$	2,98	0,14
$A_1 - O_{V_2}$	3,03	0,14
$A_1 - O_{III_2}$	2,68	0,14
$A_1 - O_{II_4}$	2,80	0,14
$A_1 - O_{IV_4}$	3,01	0,14
$A_1 - O_{III_4}$	3,05	0,14
$A_1 - O_{V_4}$	2,72	0,14

$\overline{A - O}$ = 2,84 Å

A - O = 2,88 Å dans la maille pérovskite (X1) cubique idéale

TABLEAU III-3b : DISTANCES DU CALCIUM ET DU TANTALE A LEUR ENVIRONNEMENT OCTAEDRIQUE

	Distances (Å)	Ecart-Types (Å)
$Ca_4 - O_{I_3}$	1,98	0,10
$Ca_4 - O_{II_1}$	2,17	0,14
$Ca_4 - O_{IV_1}$	1,74	0,14
$Ca_4 - O_{III_1}$	1,97	0,14
$Ca_4 - O_{V_1}$	2,26	0,14
$Ca_4 - O_{I_4}$	1,98	0,10
$Ta_3 - O_{I_3}$	2,03	0,10
$Ta_3 - O_{I_4}$	1,96	0,10
$Ta_3 - O_{IV_4}$	2,33	0,14
$Ta_3 - O_{II_4}$	1,93	0,14
$Ta_3 - O_{V_1}$	1,80	0,14
$Ta_3 - O_{III_4}$	2,09	0,14

$\overline{(Ca - O)}_6 = 2,02$ Å $\quad \overline{(Ta - O)}_6 = 2,02$ Å

$(B - O)_6 = 2,04$ Å dans la maille pérovskite (X1) cubique idéale

TABLEAU III-3c : DISTANCE DE L'ATOME STATISTIQUE A = (Ca La) A SON ENVIRONNEMENT DE TANTALE OU DE CALCIUM LE PLUS PROCHE.

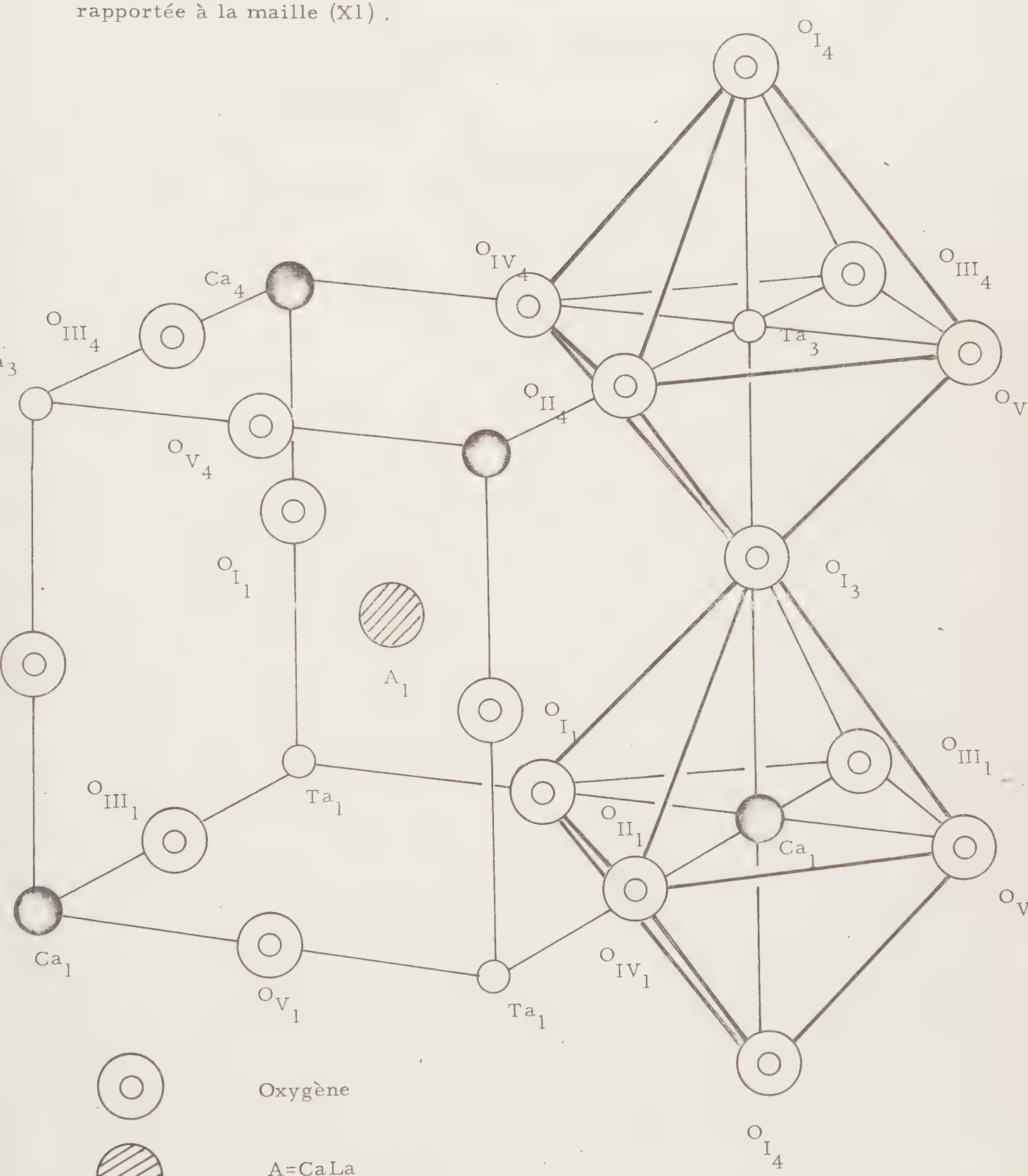
	Distances (Å)	Ecart-type (Å)
$A_1 - Ca_1$	3,43	0,03
$A_1 - Ca_4$	3,40	0,03
$A_1 - Ta_1$	3,39	0,02
$A_1 - Ta_3$	3,67	0,02

$\overline{(A_1 - Ca)} = 3,42$ Å

$\overline{(A_1 - Ta)} = 3,53$ Å

(A - B) = 3,53 Å dans la maille pérovskite (X1) cubique idéale.

Figure III- 4 : Description de la structure de la phase ternaire $Ca_2Ta(V)La(III)O$ rapportée à la maille (X1) .



CHAPITRE IV

Phénomène d'inversion dans les pérovskites ternaires et quaternaires.

I - INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous essaierons d'apporter des précisions sur le mode de remplissage cationique de quelques pérovsites ternaires types. Puis, sera proposée et discutée une méthode qui peut donner les mêmes informations en particulier pour les autres phases ternaires et quaternaires que nous avons synthétisées.

Pour ce faire, nous avons considéré la maille (X8) contenant quatre unités formulaires $A_2BB'O_6$ en la supposant cubique idéale et de groupe d'espace O_h^5 - Fm3m. Le tableau IV-1 donne la contribution des atomes $\alpha_j(HKL)$ au facteur de structure F_{HKL} en considérant les différentes valeurs possibles des indices. Il apparait que l'intensité des réflexions d'indices

- H, K, L = 2n + 1
- H = 2p, K = 2q, L = 2r avec p + q + r = 2n+1

est sensible au mode de remplissage cationique indépendamment des déplacements des ions. Ce sont des raies que nous appellerons "raies sensibles".

Par contre, l'intensité des réflexions de parité H = 2p K = 2q L = 2r avec p + q + r = 2n ne l'est pas. Ce sont des raies que nous appellerons "raies étalon".

Pour notre part, nous avons considéré les raies aux petits angles de Bragg pour lesquelles l'influence des déplacements des atomes lourds sur la variation de leur contribution au facteur de structure est moins importante, ce qui apparait d'après la formule.

$$F_{HKL} = \sum_j f_j \exp 2\pi i\Big((H X_j + K Y_j + L Z_j) + (H\Delta X_j + K\Delta Y_j + L\Delta Z_j) \Big)$$

$(H\Delta X_j + K\Delta Y_j + L\Delta Z_j)$ est d'autant plus réduit que H, K, L ont une valeur peu élevée.

TABLEAU IV-1 : α_j (HKL) contribution des atomes au facteur de structure F_{HKL}. Maille X8) de groupe d'espace O_h^5 - Fm3m contenant quatre unités formulaires $A_2BB'O_6$.

Type de sites	Positions de Wyckoff	Coordonnées des atomes	α_j (HKL)		
			H=2p K=2q L=2r		H=2p+1 K=2q+1 L=2r+1
			p+q+r=2n	p+q+r=2n+1	
sites A dodécaédriques	A en (c)	1/4 1/4 1/4 3/4 3/4 3/4 + (translations)	8	-8	
sites B octaédriques	B en (a)	0 0 0 + (translations)	4	4	4
	B' en (b)	1/2 1/2 1/2 + (translations)	4	4	-4
sites anioniques	O en 24(e)	$\pm$ (u00; 0u0;00u) + (translations)	$(-1)^p$ + $(-1)^q$ + $(-1)^r$	$(-1)^p$ + $(-1)^q$ + $(-1)^r$	
F_{HKL}			= $8f_A$ + $4f_B$ + $4f_{B'}$	= $-8f_A$ + $4f_B$ + $4f_{B'}$	= $4f_B$ − $4f_{B'}$

Translation d'un réseau cfc : 000; 1/2 1/2 0; 1/2 0 1/2; 0 1/2 1/2

Le tableau IV-2 donne les principales réflexions considérées rapportées sucessivement aux mailles (X1), (X8) et (X4) ainsi que les matrices de transformation des indices.

Des calculs d'intensités diffractées par un échantillon pulvérulent ont été effectués en utilisant la formule (IV-1).

$$I_{HKL} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta} \; j \; A(\theta) \; F_{HKL} \; F^{*}_{HKL} \; D.$$

qui donne l'intensité relative d'une raie de diagramme de poudre.

Dans cette expression $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta \cos\theta}$ représente la correction Lorentz-Polarisation ; $A(\theta)$, le facteur correctif d'absorption ; j, la multiplicité du plan HKL considéré dans le système cristallin ; D, la correction de température et F_{HKL}, le facteur de structure qu'il est possible de calculer pour différentes hypothèses structurales.

L'estimation en échelle relative de l'intensité expérimentale d'une raie a été faite en l'assimilant au produit de sa largeur à mi-hauteur par la hauteur du maximum au-dessus du fond continu.

Les rapports des intensités des raies "sensibles" à celle des raies "étalon" sont indépendants de l'échelle des mesures et peuvent être ainsi confrontés aux mêmes rapports théoriques d'intensités pour les diverses hypothèses de structure.

Les rayons ioniques des cations utilisés sont rassemblés à titre indicatif dans le tableau IV-3. Il faut remarquer que, pour un même cation d'état d'oxydation donné, le rayon ionique varie sensiblement avec sa coordinence.

II - MISE EN EVIDENCE DU PHENOMENE D'INVERSION DANS LES PEROVSKITES TERNAIRES $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$

1 - Variation de l'intensité des raies dites "sensibles".

Nous avons remarqué que dans la famille de phases pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ que nous avons préparées, l'intensité relative des raies dites "sensibles" de parité H, K, L = 2n + 1 (dont la raie 111)

TABLEAU IV-2 : Principales réflexions rapportées aux mailles (X1) (X4) et X8)

Maille (X1) $h_o\ k_o\ l_o$	Maille (X8) HKL	Maille (X4) hkl	Terminologie utilisée
	111	011 101	raie sensible (raie de surstructure)
100	200	110 002	raie sensible
110	220	020 112 200	raie étalon
200	400	220 004	raie étalon
220	440	040 224 400	raie étalon

Matrices de transformation :

$$\begin{bmatrix} H \\ K \\ L \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \qquad \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h_o \\ k_o \\ l_o \end{bmatrix}$$

Rayon ionique des cations utilisés d'après GREENWOOD (II-5)

Ba(II)	=	1,35 Å
Pb(II	=	1,20
Sr(II)	=	1,13
Ca(II)	=	0,99
La(III)	=	1,15
Pr(III	=	1,09
Nd(III)	=	1,08
Sm(III)	=	1,04
Eu(III)	=	1,03
Gd(III)	=	1,02
Tb(III)	=	1,00
Dy(III)	=	0,99
Ho(III)	=	0,97
Er(III)	=	0,96
Yb(III)	=	0,94
Lu(III)	=	0,93
Y (III)	=	0,93
Sc(III)	=	0,81
In(III)	=	0,81
Ga(III)	=	0,62
Bi(III)	=	0,92
Nb(V)	=	0,7
Ta(V)	=	0,7
Sb(V)	=	0,6

TABLEAU IV-3

diminue tandis que celle des raies "sensibles" de type H = 2p K = 2q L = 2r avec p + q + r = 2n + 1 (dont la raie 200) augmente quand sont successivement envisagés les cations M^{III} lanthanidiques de numéro atomique croissant. Les figures IV-1-a-b-c-d-e donnent quelques exemples concernant les oxydes ternaires $Ca_2Ta^{V}M^{III}O_6$ pour lesquels $M^{III} = La^{III}$, Dy^{III}, Ho^{III}, Er^{III} et Yb^{III}.

Pour essayer d'interpréter cette variation d'intensité, nous avons calculé les intensités diffractées correspondantes en considérant les hypothèses de structure, rassemblées dans le tableau IV-4, compatibles avec l'un des groupes spatiaux possibles de la maille réelle (X4) tels que les a mis en évidence l'étude structurale de $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$.

2 - Calculs d'intensité pour quelques pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$

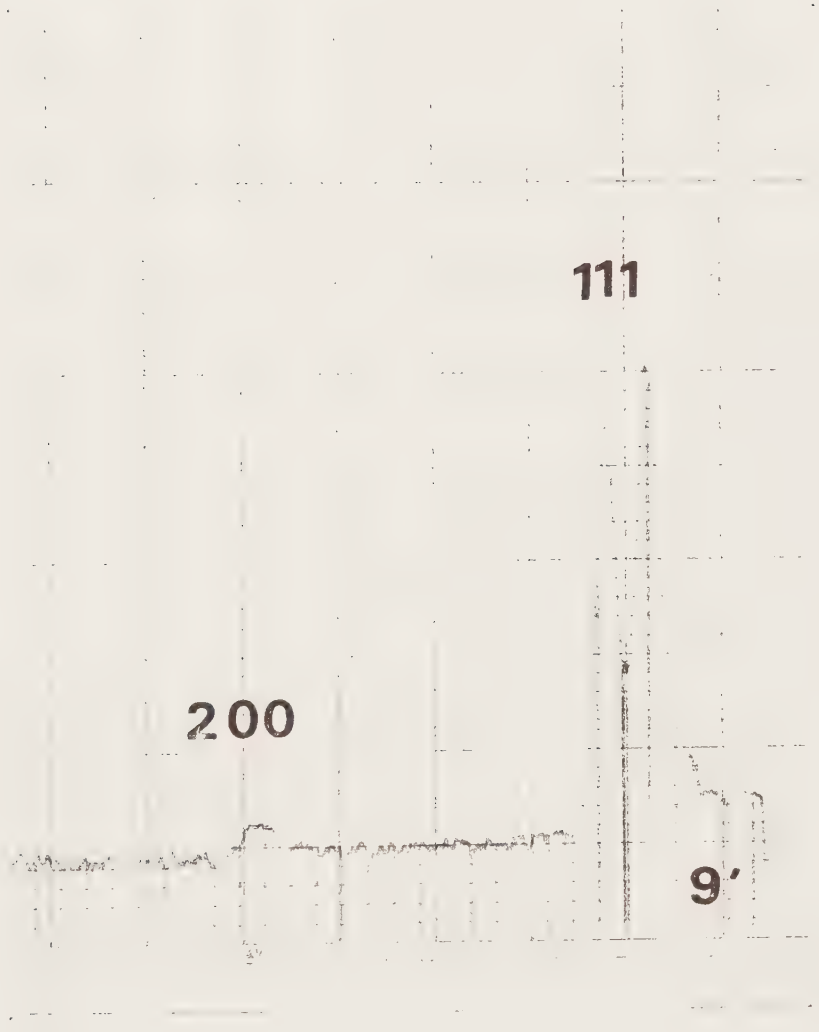
Les calculs ont été effectués en négligeant l'absorption, les déplacements des ions par rapport à leur position dans une structure idéale ainsi que la correction de température, pour les pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ qui mettent en jeu les cations trivalents $M^{III} = La^{III}$, Dy^{III} et Yb^{III} de dimension respectivement supérieure, voisine et inférieure à celle de Ca^{II}.

Afin de tester la validité des approximations faites, nous avons comparé (tableau IV-5) pour la phase ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$, les intensités calculées,

- d'une part, en négligeant les différents facteurs cités ci-dessus,
- et d'autre part, en tenant compte de la correction de température ainsi que des déplacements des ions, obtenus lors de l'étude structurale effectuée à partir de monocristaux.

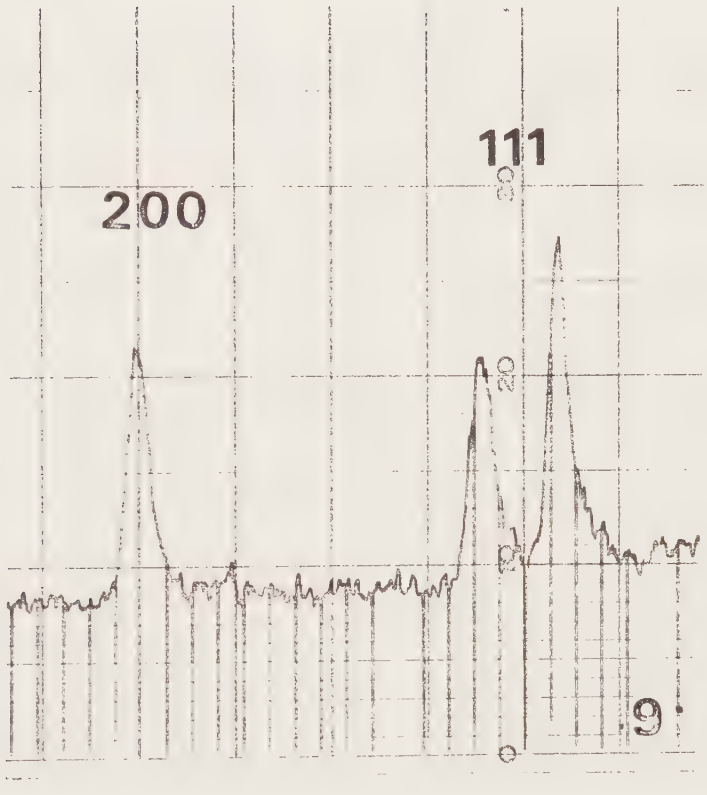
Il apparait ainsi que la variation de l'intensité des raies dites "sensibles" sur les diffractogrammes est attribuable de façon prépondérante à une modification du mode de remplissage des sites cationiques et que la part revenant aux déplacements des atomes lourds est apparemment réduite. Il est donc possible de tester la validité d'un modèle de distribution des cations suivant l'accord obtenu entre les intensités calculées et observées sur les diffractogrammes. Les résul-

Figure IV-1a : Intensité relative des raies " sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



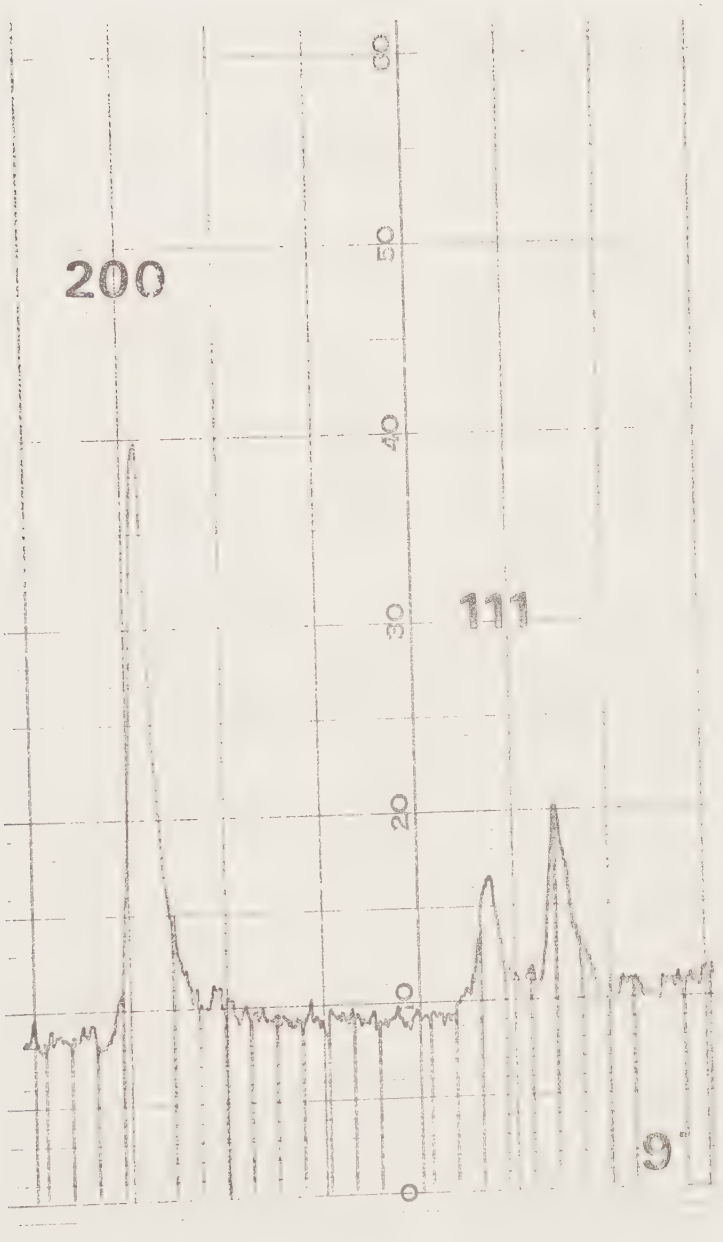
Pérovskite ternaire Ca_2 Ta(V) La(III) O_6

Figure IV-1b : Intensité relative des raies "sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



Pérovskite ternaire Ca_2 Ta(V) Tb(III) O_6

Figure IV-1c : Intensité relative des raies " sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



Pérovskite ternaire $Ca_2Ta(V)\,Dy(III)\,O_6$

Figure IV-1d : Intensité relative des raies " sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .

Pérovskite ternaire $Ca_2Ta(V)\,Er(III)\,O_6$

Figure IV-1e : Intensité relative des raies "sensibles" d'indices cubiques rapportés à la maille (X8).

Pérovskite ternaire $Ca_2Ta(V)\,Yb(III)\,O_6$

TABLEAU IV-4 : Hypothèses structurales pour les pérovskites ternaires $A_2 M^{V} M^{III} O_6$ de type ordonné.

	sites A dodécaédriques	sites B octaédriques
modèle structural I	$(A^{II} M^{III})_{D.S}$	$(M^{V} A^{II})_{D.O}$
modèle structural II	$(A^{II} M^{III})_{D.O}$	$(M^{V} A^{II})_{D.O}$
modèle structural III	$(A^{II} A^{II})_{D.S}$	$(M^{V} M^{III})_{D.O}$

avec,

D.O : distribution ordonnée

D.S : distribution statistique

M^{V} = Nb^{V}, Ta^{V} et Sb^{V}

M^{III} = La^{III}, Dy^{III} et Yb^{III}

A^{II} = Ca^{II}, Sr^{II} et Ba^{II}

TABLEAU IV-5 : Composé $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ calculs d'intensités dans la maille (X 4)

pour le modèle structural I avec et sans corrections.

Indices des Réflexions considérées	sans correction	avec correction	Intensités relatives observées sur diffractogramme
011	21	23	26
101	19,7	21	23,6
110 + 002	9	9	6
020	26,5	25	24
112	100	100	100
200	23,9	25	24,5
220 + 004	48,3	42	34

tats sont rassemblés dans les tableaux IV-6a, b, c, d, e, f, g, h, i.

Pour les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ associant des cations trivalents M^{III} de dimensions nettement inférieures à celle de Ca^{II}, la totalité des ions Ca^{II} occupent les sites A dodécaédriques tandis que les ions pentavalents et trivalents M^{V}/M^{III} s'ordonnent en alternant sur les sites B octaédriques de dimensions inférieures à celle des premiers sites. On aboutit ainsi au modèle de remplissage suivant $(Ca_2)_A\ (M^{V}M^{III})_B O_6$. La structure est dite "normale" par analogie à la terminologie utilisée dans les spinelles AB_2O_4.

Pour les phases ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ mettant en jeu des cations trivalents M^{III} de dimensions nettement supérieures à celle de Ca^{II}, la distribution est ordonnée de type 1-1 entre les deux ions M^{V}/Ca^{II} dans le sous-réseau B ; la totalité des ions trivalents ainsi que les ions calcium restants occupent statistiquement les sites A pour donner $(Ca^{II}M^{III})_A\ (M^{V}Ca^{II})_B O_6$. Dans ce cas, la structure est dite "inverse". Pour cette catégorie d'oxydes ternaires, l'intensité de la raie "sensible" 111, rapportée à la maille (X8) est proportionnelle à $(f_M{}^{V} - f_{Ca}{}^{II})^2$ ce que confirment les figures IV-2a-b-c qui représentent l'intensité relative de cette raie pour les phases ternaires $Ca_2M^{V}La^{III}O_6$ contenant Nb^{V}, Sb^{V} ou Ta^{V} comme cation pentavalent.

Entre ces deux structures limites, il existe une gamme de structures intermédiaires qui correspondent à la formule

$$\left(Ca_{2-\lambda}M^{III}_{\lambda} \right)_A \quad \left(M^{V}(Ca^{II}_{\lambda}\ M^{III}_{1-\lambda}) \right)_B O_6 \text{ avec } 0 \leq \lambda \leq 1$$

Le taux λ d'inversion, défini comme étant la fraction de cations trivalents M^{III} peuplant le sous-réseau A, est compris entre zéro et l'unité. Pour $\lambda = 0$ et $\lambda = 1$ nous retrouvons respectivement les modes "normal" et "inverse". La distribution est ordonnée de type 1-1 entre l'ion pentavalent M^{V} et l'atome fictif $M' = \lambda\ Ca^{II} + (1-\lambda)\ M^{III}$, dans le sous-réseau B. La distribution est statistique sur les sites A. Ces

TABLEAU IV-6a : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Sb^{V}La^{III}O_6$ AVEC RESPECTIVEMENT, RTHE et REXP. : rapports théoriques et expérimentaux d'intensité.

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	type "inverse"		type "inverse"		type "normal"	
	$(Ca^{II}La^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}La^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Sb^{V}La^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	9	14	24	14	0.8	14
101	8	11	22	11	0.7	11
110 + 002	1	0.1	0.7	0.1	76	0.1
020	26	23	26	23	26	23
112	100	100	100	100	100	100
200	23	23	23	23	24	23
220 + 004	52	33	52	33	52	33

TABLEAU IV-6b : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Sb^{V}Dy^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	type "inverse"		type "inverse"		type "normal"	
	$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Sb^{V}Dy^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	7	2,5	28	2,5	3	2,5
101	7	2,5	26	2,5	2	2,5
110 + 002	0.1	27,5	0.1	27,5	82	27,5
020	26	26,6	26	26,6	25	26,6
112	100	100	100	100	100	100
200	23	22,5	23	22,5	24	22,5
220 + 004	49	40	49	40	49	40

TABLEAU IV-6c : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Sb^{V}Yb^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Sb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Sb^{V}Yb^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	7	1,6	29	1,6	4,2	1,6
101	6	1	27	1	3,9	1
110 + 002	0,1	70	0,1	70	82	70
020	26	26	26	26	26	26
112	100	100	100	100	100	100
200	23	23,5	23	23,5	23	23,5
220 + 004	49	41	49	41	48	41

TABLEAU IV-6d : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}La^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}La^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Ta^{V}La^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	21	26	31.8	26	1,8	26
101	19,7	23,6	29,8	23,6	1,6	23,6
110 + 002	9	6	7,3	6	90	6
020	26,5	24	26,5	24	26,4	24
112	100	100	100	100	100	100
200	23,9	24,5	23,9	24,5	23,8	24,5
220 + 004	48,3	34	48,4	34	48,4	34

TABLEAU IV-6e : CALCULS D'INTENSITE SANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Ta^{V}Dy^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Ta^{V}Dy^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	18,6	10	33,5	10	1,9	10
101	17,4	7	31,4	7	1,9	7
110 + 002	3	40	3,5	40	96	40
020	26,1	23	26,1	23	26,1	23
112	100	100	100	100	100	100
200	24	25	24	25	24	25
220 + 004	46,2	36	46,2	36	46,2	36

TABLEAU IV-6f : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Ta^{V}Yb^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Ta^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Ta^{V}Yb^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	17,6	1	33,8	1	0,05	1
101	16,5	1	31,7	1	0,05	1
110 + 002	2,4	73	2,4	73	94,8	73
020	26,5	26	26,5	26	26,5	26
112	100	100	100	100	100	100
200	23,6	24	23,6	24	23,6	24
220 + 004	45,7	40	45,7	40	45,7	40

TABLEAU IV-6g : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Nb^{V}La^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}La^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}La^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}_2)_A(Nb^{V}La^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	4,2	7	22,4	7	5	7
101	3,9	7	21	7	4,6	7
110 + 002	0,05	0,5	0,05	0,5	69,5	0,5
020	26,5	25	26,5	25	26,5	25
112	100	100	100	100	100	100
200	24	26	24	26	24	26
220 + 004	55,2	40	55,2	40	55,2	40

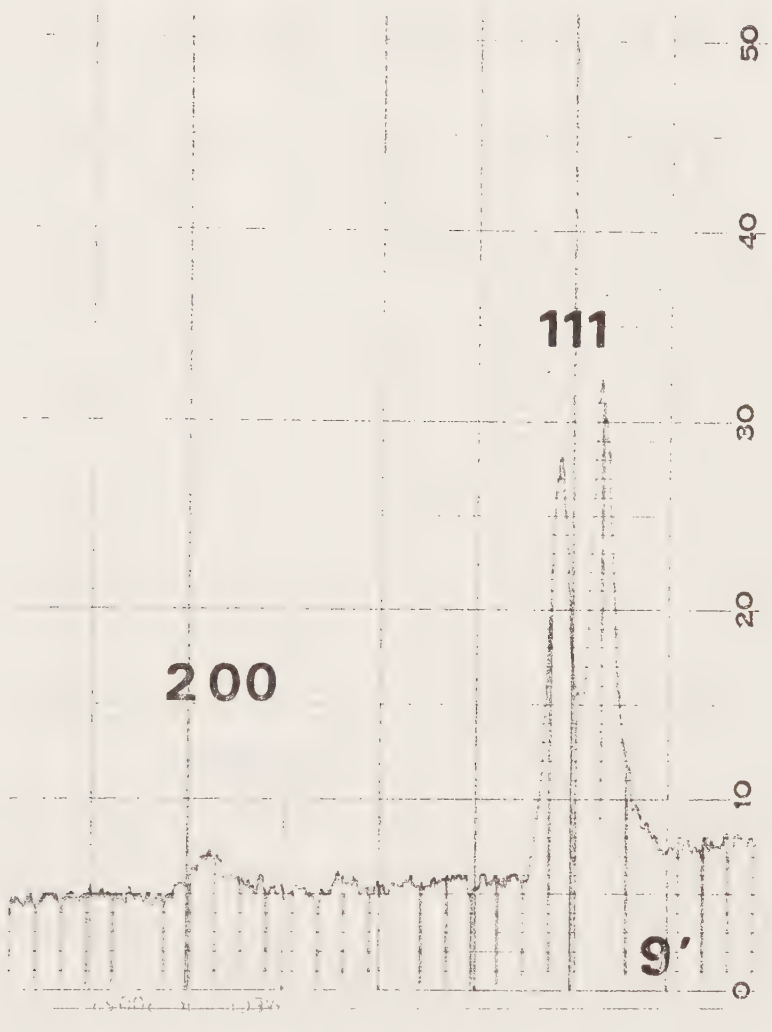
TABLEAU IV-6h : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Nb^{V}Dy^{III}O_6$

	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "inverse"	
	$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Dy^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Nb^{V}Dy^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	3.5	6	28	6	9,3	6
101	3.3	3,5	26,2	3,5	8,1	3,5
110 + 002	1,5	3,5	1,6	3,5	70	3,5
020	26,1	25	26	25	26	26
112	100	100	100	100	100	100
200	24	26	24	26	24	24
220 + 004	51,6	33	51,6	33	51,6	33

TABLEAU IV-6i : CALCULS D'INTENSITE DANS LA MAILLE (X4) : Composé $Ca_2Nb^{V}Yb^{III}O_6$

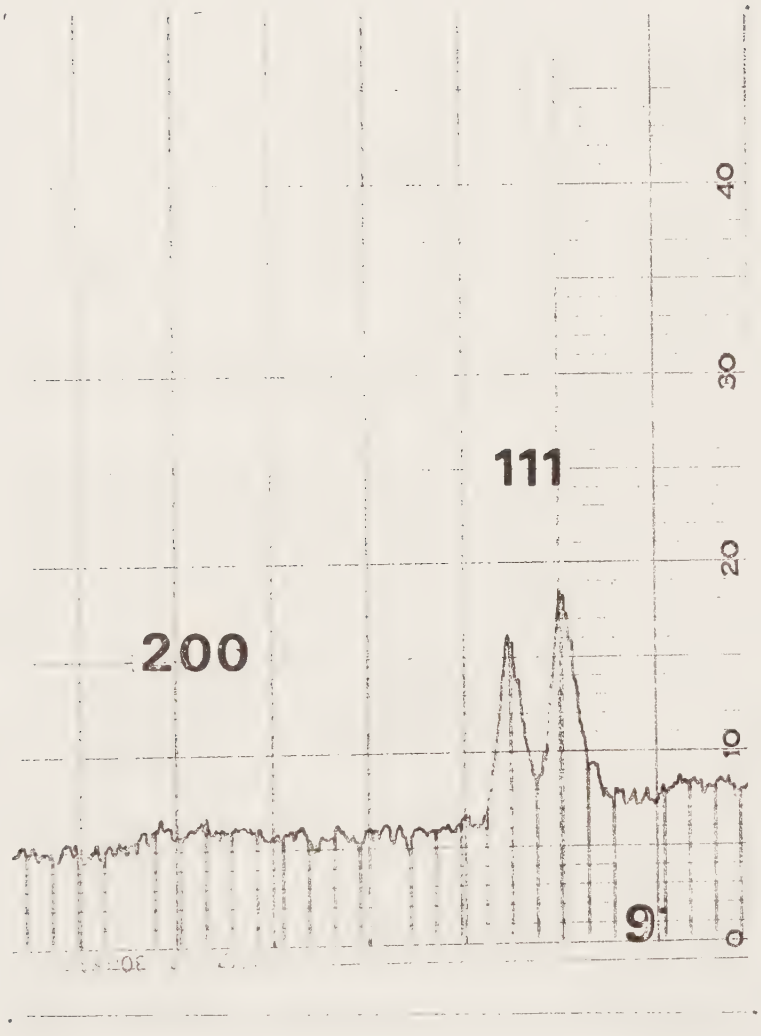
	Modèle structural I		Modèle structural II		Modèle structural III	
Hypothèses de structure	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B	Sites A	Sites B
	D.S	D.O	D.O	D.O	D.S	D.O
	Type "inverse"		Type "inverse"		Type "normal"	
	$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca^{II}Yb^{III})_A(Nb^{V}Ca^{II})_BO_6$		$(Ca_2)_A(Nb^{V}Yb^{III})_BO_6$	
Indices des réflexions	RTHE	REXP	RTHE	REXP	RTHE	REXP
011	3.3	5	29.6	5	10.8	5
101	3.1	5	27.7	5	10.1	5
110 + 002	2.4	60	2.4	60	77.4	60
020	26.4	24	26	24	26.4	24
112	100	100	100	100	100	100
200	23.6	25	23.6	25	23.6	25
220 + 004	51	40	51	40	51	40

Figure IV- 2a : Intensité relative des raies "sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



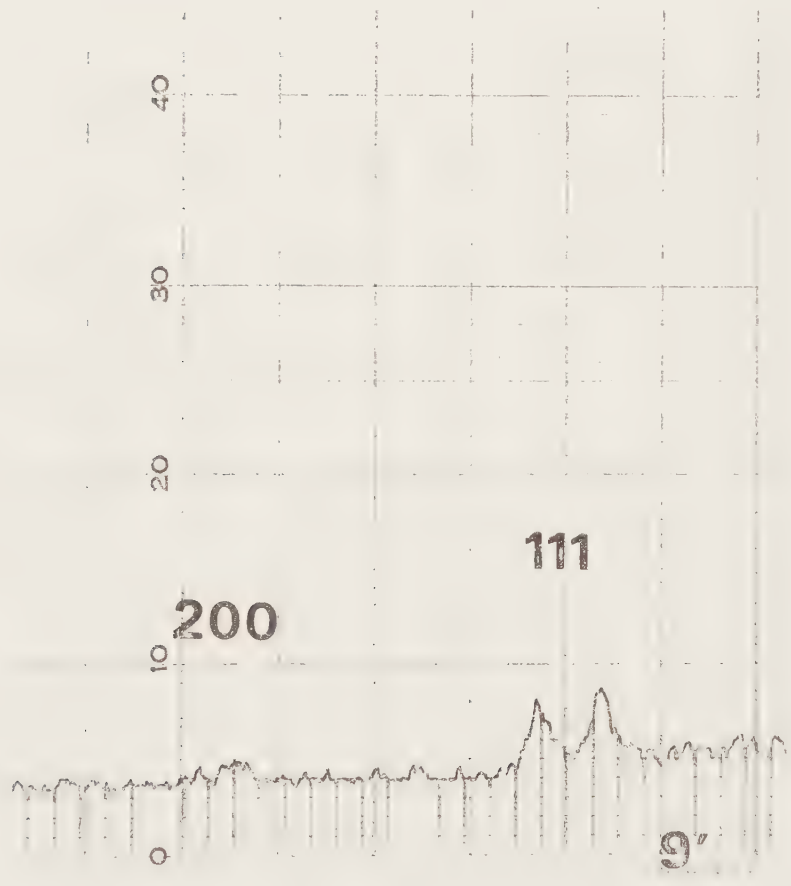
Pérovskite ternaire $Ca_2Ta(V)\ La(III)\ O_6$

Figure IV-2b : Intensité relative des raies "sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8) .



Pérovskite ternaire $Ca_2 Sb(V) La(III) O_6$

Figure IV-2c : Intensité relative des raies "sensibles" d'indices cubiques rapportés à la maille (X8).



Pérovskite ternaire $Ca_2 Nb(V) La(III) O_6$

structures intermédiaires correspondent aux valeurs maximales de l'angle β de la maille pseudo-monoclinique (X8), donc à la déformation maximale de celle-ci. Le taux λ d'inversion varie avec le composé, en particulier avec la dimension du cation M^{III}. Ceci se traduit par des variations d'intensité des raies sensibles sur les diffractogrammes et sera envisagé dans une autre partie de ce chapitre.

Un phénomène d'inversion, analogue à celui des pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ semble exister dans le cas des oxydes ternaires $Sr_2M^{V}M^{III}O_6$ suivant les dimensions de Sr^{II} et M^{III}. Les figures IV-3a-b donnent l'intensité relative des raies "sensibles" 111 et 200, rapportées à la maille (X8) pour les deux oxydes ternaires $Sr_2Ta^{V}Yb^{III}O_6$ et $Sr_2Ta^{V}La^{III}O_6$. Dans le premier cas, la structure est de type "normal" ($r_{Yb^{III}} < r_{Sr^{II}}$) ; dans le second cas $r_{Sr^{II}} \approx r_{La^{III}}$, on doit admettre une inversion partielle correspondant à une répartition quasistatistique du strontium et du lanthane dans le sous-réseau A et sur la moitié des sites B pour lesquels il y a un ordre de type 1-1.

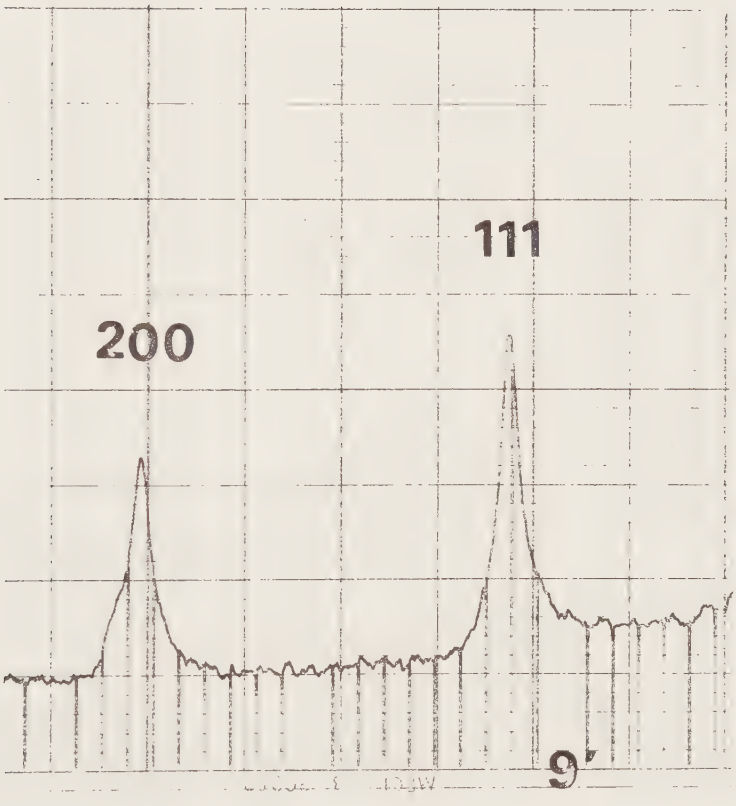
III - INVERSION DANS LES PHASES QUATERNAIRES DE STRUCTURE PEROVSKITE

Nous avons remarqué que pour les phases perovskites quaternaires $CaSrM^{V}M^{III}O_6$ que nous avons préparées, l'intensité relative des raies "sensibles" de type H, K, L = 2n+1 (dont la raie 111) diminue tandis que celle des raies "sensibles" de parité H = 2p K = 2q L = 2r avec p + q + r = 2n + 1 (dont la raie 200) augmente quand le numéro atomique du lanthanide M^{III} croît. Nous retrouvons donc, avec ces phases, le même phénomène d'inversion en fonction des dimensions relatives des cations Ca^{II} et M^{III}, que celui décrit dans la section précédente. Ceci a été confirmé par une estimation des facteurs de structure de ces réflexions "sensibles" d'après les relations données par le tableau IV-1.

Les deux structures limites correspondent à :

- $(Ca^{II}Sr^{II})_A\ (M^{V}M^{III})_BO_6$ lorsque M^{III} a un rayon nettement inférieur à

Figure IV-3a : Intensité relative des raies "sensibles" d'indices cubiques rapportés à la maille (X8).



Pérovskite ternaire $Sr_2Ta(V)La(III)O_6$

Figure IV-3b : Intensité relative des raies " sensibles " d'indices cubiques rapportés à la maille (X8).

★ : Traces de Yb_2O_3

Pérovskite ternaire $Sr_2Ta(V)\ Yb(III)\ O_6$

celui de Ca^{II} (distribution cationique "normale").

- $(M^{III}Sr^{II})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$ lorsque le rayon de M^{III} est nettement supérieur à celui de Ca^{II} (distribution cationique "inverse").

Les cations s'ordonnent dans le sous réseau B et se répartissent statistiquement, dans le site A.

Aux phases intermédiaires $(SrCa^{II}_{1-\lambda} M^{III}_{\lambda})_A (M^{V} Ca^{II}_{\lambda} M^{III}_{1-\lambda})_B O_6$ $(0 < \lambda < 1)$ à inversion partielle correspond ainsi un maximum de déformation angulaire β de la maille (X8) pseudo-monoclinique.

Les atomes de strontium, de dimension nettement supérieure à celle du calcium, ne semblent pas ici participer au phénomène d'inversion.

Une variation de l'intensité relative des mêmes raies "sensibles" a été également observée et justifiée par un calcul basé sur le tableau IV-1, pour les systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_x M^{V}La^{III}O_6$ et $Ca_{2-x}Ba_x M^{V}La^{III}O_6$ (M^{V} = Nb^{V}, Sb^{V} et Ta^{V}) suivant les valeurs du taux de remplacement x.

Pour x = 0 et 1, on constate la structure "inverse" des phases obtenues $(Ca^{II}La^{III})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$ et $(La^{III}Sr^{II})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$; lorsque X = 2, on retrouve la phase $Sr_2M^{V}La^{III}O_6$ partiellement inverse déjà mentionnée à la fin de la section précédente.

Les phases $Ca_{2-x}Ba_x M^{V}La^{III}O_6$ (M^{V} = Nb^{V}, Sb^{V} et Ta^{V}) telles que x = 0 et 1 sont de type "inverse" : $(Ca^{II}La^{III})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$ et $(Ba^{II}La^{III})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$. Pour cette dernière, la distribution des ions M^{V} et Ca^{II} est ordonnée dans le sous-réseau B tandis que les ions La^{III} et Ba^{II} se répartissent statistiquement sur le site A. L'intensité relative de la raie "sensible" 111 des phases quaternaires $(Ba^{II}La^{III})_A (M^{V}Ca^{II})_B O_6$ est, dans ces conditions, proportionnelle à $(f_{M^{V}} - f_{Ca^{II}})^2$: on obtient une évolution analogue à celle que présente les figures IV-2a-b-c pour $Ca_2M^{V}La^{III}O_6$. Pour x = 2 le mode de remplissage cationique est "normal" : la totalité des ions baryum, de dimensions relativement importantes, reste en totalité sur les sites A dodécaédriques. Les ions M^{V} et La^{III} s'ordonnent en alternant sur les sites B octaédriques pour donner $(Ba_2)_A (M^{V}La^{III})_B O_6$.

IV - SUR UNE METHODE DE CALCUL DU TAUX λ D'INVERSION

Afin de préciser le mode de remplissage des sites cationiques de nos phases ternaires et quaternaires, nous proposerons et discuterons une méthode de calcul.

1 - Principe, exploitation et validité de la méthode

Les pérovskites de type ordonné $A_2M^{V}M^{III}O_6$ pour lesquels $A^{II} = Ca^{II}$, Sr^{II} ou Ba^{II} et $M^{V} = Nb^{V}$, Sb^{V} ou Ta^{V} peuvent être rapportés à une maille (X8) contenant quatre unités formulaires et que nous supposerons dans ce qui suit, cubique idéale de groupe d'espace T_2 - F32, sous groupe de Fm3m. Ce sous-groupe, moins symétrique, permet d'envisager les possibilités d'ordre ou de répartition statistique, indépendamment sur les deux sous-réseaux A et B.

La haute symétrie de cette maille (X8) permet de simplifier l'expression générale du facteur de structure qui s'écrit,

$$F_{HKL} = \sum_j \alpha_j(HKL) f_j = \alpha_A f_A + \alpha_{A'} f_{A'} + \alpha_B f_B + \alpha_{B'} f_{B'} + \alpha_X f_X$$
$$= C_{HKL} + X_{HKL}$$

en posant,

- $\alpha_j(HKL)$, la contribution au facteur de structure F_{HKL} des atomes j symétriquement liés de facteur de diffusion atomique f_j.
- C_{HKL} et X_{HKL}, la contribution globale au facteur de structure F_{HKL} des cations et des anions.

Les coordonnées des atomes dans cette maille (X8) contenant quatre unités formulaires $AA'BB'O_6$ ainsi que les contributions $\alpha_j(HKL)$ sont données par le tableau IV-7.

Pour faire ressortir la possibilité d'inversion et d'ordre sur les deux types de sites A et B, nous écrirons la formule de nos oxydes ternaires

$$\left(A^{II}(A^{II}_{1-\lambda} M^{III}_{\lambda}) \right)_A \quad \left(M^{V}(A^{II}_{\lambda} \; M^{III}_{1-\lambda}) \right)_B O_6 \quad \text{avec } 0 \leqslant \lambda \leqslant 1$$

Ceci nous amène à poser,

TABLEAU IV-7 : Contribution α_j (HKL) des atomes au facteur de structure F_{HKL}.

Maille (X8) de groupe T^2-F32 contenant quatre unités formulaires AA' BB' O_6.

Indices de Miller	sites cationiques				sites anioniques
	octaédriques		dodécaédriques		
	B en (a)	B' en (b)	A en (c)	A' en (d)	O en 24(f)
	0 0 0 + translations	1/2 1/2 1/2 + translations	1/4 1/4 1/4 + translations	3/4 3/4 3/4 + translations	± (u00, 0u0, 00u) + translations avec u = 0,25
111	4	-4	-4i	4 i	
200	4	4	-4	-4	8
220	4	4	4	4	-8
400	4	4	4	4	24

Translations d'un réseau cf. c : 000 ; 1/2 1/2 0 ; 1/2 0 1/2 ; 0 1/2 1/2

$$f_A = f_A^{II}$$

$$f_{A'} = (1-\lambda)\, f_A^{II} + \lambda\, f_M^{III}$$

$$f_B = f_M^{V}$$

$$f_{B'} = \lambda\, f_A^{II} + (1-\lambda)\, f_M^{III}$$

Le tableau IV-8 donne l'expression des contributions C_{HKL} des cations pour différentes hypothèses structurales des oxydes ternaires $A_2M^{V}M^{III}O_6$ (tableau IV-4).

En admettant la formule

$$\left(A^{II} \left(Ca^{II}_{1-\lambda} M^{III}_{\lambda}\right)\right)_A \left(M^{V}\left(Ca^{II}_{\lambda} M^{III}_{1-\lambda}\right)\right)_B O_6 \text{ avec } 0 \leqslant \lambda \leqslant 1$$

la méthode précédente peut être utilisée dans les phases quaternaires pérovskites $A^{II}Ca^{II}M^{V}M^{III}O_6$ pour lesquels $A^{II} = Sr^{II}$ et Ba^{II}. Les contributions C_{HKL} des cations sont rassemblés dans le tableau IV-9. Les différents modèles structuraux envisagés pour ces phases quaternaires sont donnés par le tableau IV-10.

A partir de ces contributions, un calcul systématique d'intensités a été effectué sur ordinateur pour différentes valeurs de λ dans les diverses hypothèses structurales, en négligeant l'absorption, la correction de température et les déplacements des ions. Rappelons que la validité de ces approximations a été testée sur la phase $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ comme nous l'avons exposé dans la section II-2. Mais afin d'estimer la précision sur la valeur du taux d'inversion λ que nous pouvons déduire de cette méthode nous avons calculé, pour cette même phase ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$, l'intensité,

- d'une part, pour $\lambda = 1,0$ et pour $\lambda = 0,9$
- et d'autre part, en tenant compte de la correction de température ainsi que des déplacements des ions, pour $\lambda = 1,0$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-11. Il apparait que la précision sur λ est de l'ordre de $\pm 0,1$, sauf sans des cas particuliers qui feront l'objet d'une discussion.

TABLEAU IV-8 : Pérovskites ternaires $\left(A^{II}(A^{II}_{1-\lambda}\ M^{III}_{\lambda})\right)_A\ \left(M^{V}(A^{II}_{\lambda}\ M^{III}_{1-\lambda})\right)_B\ O_6$:

Contribution cationique C_{HKL} au facteur de structure

Hypothèses de structure	Indices de Miller	Contribution C_{HKL} métallique
Modèle structural I Structure "inverse" site B : D.O site A : D.S	111	$4(f_{M^V} - f_{M^{III}}) + 4\lambda(f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	200	$4(f_{M^V} + f_{M^{III}} - 2f_{A^{II}}) - 8\lambda(f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	220	$4(f_{M^V} + f_{M^{III}} + 2f_{A^{II}})$
	400	$4(f_{M^V} + f_{M^{III}} + 2f_{A^{II}})$
Modèle structural II Structure "inverse" site B : D.O site A : D.O	111	$4(f_{M^V} - f_{M^{III}}) + 4\lambda(f_{M^{III}} - f_{A^{II}}) - 4\lambda i(f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	200	$4(f_{M^V} + f_{M^{III}} - 2f_{A^{II}}) - 8\lambda(f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	220	$4(f_{M^V} + f_{M^{III}} + 2f_{A^{II}})$
	400	$4f_{M^V} + f_{M^{III}} + 2f_{A^{II}})$
Modèle structural III Structure "normale" site B : D.O site A : D.S	111	cf Modèle structural I avec $\lambda = 0$
	200	
	220	
	400	

TABLEAU IV-9 : Pérovskites quaternaires $\left(A^{II} (Ca^{II}_{1-\lambda}) \right)_A \left(M^{V} (Ca^{II}_{\lambda} \; M^{III}_{1-\lambda}) \right)_B O_6$

Contribution métallique C_{HKL} au facteur de structure

Hypothèses de structure	Indices de Miller	Contribution C_{HKL} métallique
Modèle structural I Structure "inverse" site B : D.O site A : D.S.	111	$4 f_{M^V} - f_{M^{III}}) + 4 \lambda (f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	200	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} - f_{Ca^{II}} - f_{A^{II}}) - 8 \lambda (f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	220	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} + f_{A^{II}} + f_{Ca^{II}})$
	400	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} + f_{A^{II}} + f_{Ca^{II}})$
Modèle structural II Structure "inverse" site B : D.O site A : D.O	111	$4(f_{M^V} - f_{M^{III}}) + 4 \lambda (f_{M^{III}} - f_{A^{II}}) + 4 i (f_{A^{II}} - f_{Ca^{II}}) - 4 \lambda i (f_{M^{III}} - f_{Ca^{II}})$
	200	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} - f_{Ca^{II}} - f_{A^{II}}) - 8 \lambda (f_{M^{III}} - f_{A^{II}})$
	220	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} + f_{A^{II}} + f_{Ca^{II}})$
	400	$4 (f_{M^V} + f_{M^{III}} + f_{A^{II}} + f_{Ca^{II}})$
Modèle structural III Structure "normale" site B : D.O site A : D.S	111	cf. Modèle structural avec $\lambda = 0$
	200	
	220	
	400	

TABLEAU IV-10 : Hypothèses structurales pour les pérovskites quaternaires $CaA^{II}\ M^{V}\ M^{III}\ O_6$ de type ordonné.

	sites A dodécaédriques	sites B octaédriques
modèle structural I	$(A^{II}\ M^{III})_{D.S}$	$(M^{V}\ Ca^{II})_{D.O}$
modèle structural II	$(A^{II}\ M^{III})_{D.O}$	$(M^{V}\ Ca^{II})_{D.O}$
modèle structural III	$(A^{II}\ Ca^{II})_{D.S}$	$(M^{V}\ M^{III})_{D.O}$

avec,

D.O : distribution ordonnée

D.S : distribution statistique

M^{V} : Nb^{V}, Sb^{V} et Ta^{V}

A^{II} : Sr^{II} et Ba^{II}

TABLEAU IV-11 : COMPOSE $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$. INTENSITE CALCULEE DANS LA MAILLE (X8) POUR LE MODELE STRUCTURAL I EN FONCTION DU TAUX D'INVERSION.

Rapports d'intensité considérés	d'après les calculs dans la maille (X4) avec correction $\lambda = 1,0$	d'après la méthode de calcul $\lambda = 1,0$	$\lambda = 0,9$	Résultats expérimentaux
111 : 220	0,30	0,27	0,23	$0,32_6$
200 : 220	0,06	0,05	0,08	0,04
111 : 400	1,07	0,84	0,73	1,20
200 : 400	0,21	0,17	0,26	0,18

2 - Résultats et discussion

Les valeurs du taux λ d'inversion annoncées dans les tableaux IV-12a-b représentent une estimation de la fraction de cations trivalents M^{III} peuplant le sous-réseau A dans le modèle structural retenu.

Pour les phases quaternaires $CaSrM^{V}M^{III}O_6$ de type ordonné non signalés dans les tableaux précédents, les valeurs de λ obtenues sont peu précises en raison de la moins bonne résolution du profil des raies "sensibles". Les résultats confirment cependant le phénomène d'inversion suivant les dimensions relatives des cations Ca^{II} et M^{III}.

Dans tous les cas, le taux λ d'inversion est du même ordre de grandeur pour toutes les phases ternaires ou quaternaires à base de Nb^{V}, Sb^{V} et Ta^{V} qui mettent en jeu les mêmes cations bivalents et trivalents : ce sont bien ces derniers qui sont donc à l'origine du phénomène d'inversion.

Pour les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ l'inversion semble se manifester pour des cations M^{III} de rayon supérieur à celui de l'erbium pour les pérovskites à base de Ta^{V} ou de Sb^{V} ; à celui de l'holmium, pour ceux à base de Nb^{V}. A partir des calculs d'intensité sur des échantillons pulvérulents de $Ca_2Ta^{V}Tb^{III}O_6$ et $Ca_2Ta^{V}Dy^{III}O_6$ pour les deux modes limites de remplissage "normal" et "inverse", Fesenko et Filip'ev (II-1) situent l'inversion pour les cations trivalents M^{III} de rayon supérieur à celui de Dy^{III} et à celui de Tb^{III}, respectivement pour les pérovskites ternaires $Ca_2Ta^{V}M^{III}O_6$ et $Ca_2Nb^{V}M^{III}O_6$.

Les oxydes ternaires $Ba_2M^{V}La^{III}O_6$ sont bien de type normal, le taux λ d'inversion est égal à 1, 0 ; ceux, à base de strontium sont bien partiellement inverses.

Le taux λ est aussi égal à l'unité pour les phases quaternaires $CaBaM^{V}La^{III}O_6$. Ce mode de remplissage explique l'apparition du composé défini pour x = 1 dans les systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$.

Pour les pérovskites ternaires et quaternaires associant de gros cations trivalents M^{III} comme les lanthanides par exemple, l'ordre à longue distance s'établit bien dans le sous-réseau B. Les tableaux IV-13a-b

TABLEAU IV-12 a : Taux d'inversion pour les pérovskites ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ ($\pm$ 0,1).

M^{III} \ M^{V}	Nb	Ta	Sb
La	1,0	1,0	1,0
Pr	0,9	0,9	0,9
Nd	0,9	0,9	0,9
Sm	0,8	0,8	0,8
Eu	0,8	0,8	0,8
Gd	0,7	0,7	0,7
Tb	0,6	0,6	0,6
Dy	0,4	0,4	0,4
Ho	0,1	0,2	0,2
Er	0,1	0,1	0,1
Yb	0,0	0,0	0,0
Lu	0,0	0,0	0,0
Y	0,2	0,2	0,2
In	0,0	0,0	0,0

TABLEAU IV - 12b : Taux d'inversion pour les oxydes ternaires $A_2M^{V}La^{III}O_6$ ($\pm$ 0,1)

avec $A^{II} = Sr^{II}$ et Ba^{II}

A^{II} \ M^{V}	Nb	Ta	Sb
Sr^{II}	0,6	0,6	0,6
Ba^{II}	0,0	0,0	0,0

Taux d'inversion pour les oxydes quaternaires $AcaM^{V}La^{III}O_6$ ($\pm$ 0,1)

avec $A^{II} = Sr^{II}$ et Ba^{II}

A^{II}	Nb	Ta	Sb
Sr^{II}	1,0	1,0	1,0
Ba^{II}	1,0	1,0	1,0

TABLEAU IV-13a : Mode de classement des cations sur les sous-réseaux A et B pour quelques phases perovskites de type "inverse"

$(Ca^{III}\ La^{III})_A\ (Ta^{V}\ Ca^{II})_B\ O_6$				$(Sr^{II}\ La^{III})_A\ (Ta^{V}\ Ca^{II})_B\ O_6$				$(Ba^{II}\ La^{III})_A\ (Ta^{V}Ca^{II})_B\ O_6$			
Sites A		Sites B		Sites A		Sites B		Sites A		Sites B	
ΔR	Δq	ΔR	Δq	ΔR	Δq	ΔR	Δq	ΔR	Δq	ΔR	Δq
0,16 Å	1	0,29 Å	3	0,02 Å	1	0,29 Å	3	0,20 Å	1	0,29 Å	3
D.S		D.O		D.S		D.O		D.S		D.O	

ΔR, est calculé d'après l'échelle des rayons ioniques de Greenwood (II-5)

TABLEAU IV-13 b : Mode de classement des cations sur le sous-réseau B pour quelques phases pérovskites de type "normal"

Pérovskite de type "normal"	Différence de charge des deux cations en position B	Différence de rayon ionique des deux cations en position B	Mode de classement des deux cations en position B
$Ca_2 (Ta^{V} Lu^{III})_B O_6$	2	0,23 Å	D.O
$Ca_2 (Ta^{V} In^{III})_B O_6$	2	0,11	D.O
$Pb_2 (Ta^{V} Co^{III})_B O_6$	2	0,07	D.S
$CaSr (Ta^{V} Fe^{III})_B O_6$	2	0,06	D.S

Δ R, est calculé d'après l'échelle des rayons ioniques de Greenwood (II-5)

font apparaitre le rôle joué par deux grandeurs invoquées comme facteurs d'ordre : les différences de rayon et de charge entre les deux types de cations occupant un même sous-réseau A ou B.

En ce qui concerne les sites A, l'influence de la différence de charge ne peut être vue que sur les phases "inverses". Même dans ce cas, l'influence de ce paramètre nous échappe car Δq est dans tous les cas égal à 1. Il apparait que la différence entre les rayons des cations peuplant ce type de sites n'influe pas sur le mode de remplissage dans la limite des cations que nous avons considérés (elle est au maximum de 0,20 Å).

Si l'on considère les sites B, deux valeurs se sont présentées pour la différence de charge $\Delta q = 3$ dans les phases "inverses", 2 dans les phases "normales" sans que l'on puisse noter de changement de répartition cationique lié à ce paramètre.

La différence des rayons varie entre 0,06 et 0,29 Å. Pour les valeurs faibles (0,06 et 0,07 Å), on observe une répartition statistique des cations Ta^{V}-Fe^{III} ou Ta^{V}-Co^{III} sur les sites B. On note que pour une différence de 0,11 Å ou plus, la répartition sur ces sites devient ordonnée. Il semble donc que le paramètre de taille relative des cations soit déterminant sur le sous-réseau B.

CONCLUSION GENERALE

Notre travail a permis de synthétiser de nombreuses phases inédites ternaires et quaternaires de structure pérovskite faisant apparaitre une possibilité d'ordre à longue distance sur le sous-réseau cationique B.

Nous avons montré l'influence des traitements thermiques sur la stabilisation de la phase pérovskite par rapport à la phase pyrochlore.

L'étude structurale effectuée sur des monocristaux de la phase pérovskite ternaire $Ca_2Ta^{V}La^{III}O_6$ a permis de préciser le mode de remplissage cationique de cette dernière.

S'appuyant sur les données structurales précédentes nous avons effectué, pour les autres phases ternaires et quaternaires obtenues, des calculs d'intensité pour des échantillons pulvérulents et avons mis au point une méthode de calcul de la fraction $1-\lambda$ de cations trivalents M^{III} peuplant le sous-réseau B octaèdrique. Ces différentes méthodes d'investigation ont permis de mettre en évidence,

- d'une part pour les oxydes ternaires $Ca_2M^{V}M^{III}O_6$ et quaternaires $CaSrM^{V}M^{III}O_6$ suivant les dimensions relatives des cations Ca^{II} et M^{III},
- et d'autre part pour les systèmes pseudo-binaires $Ca_{2-x}Sr_xM^{V}La^{III}O_6$ et $Ca_{2-x}Ba_xM^{V}La^{III}O_6$ suivant les valeurs du taux de remplacement x,

d'où un phénomène d'inversion qui peut être rapproché de celui des spinelles AB_2O_4.

Cette étude d'ensemble fait apparaitre également que pour les phases "multiples" pérovskites c'est essentiellement le facteur de taille des cations qui détermine leur répartition ordonnée ou statistique sur les sites B.

BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I

I-1 - F. GALASSO, Structure, properties and preparation of perovskite type compounds. International series of monographs in solid state physics - Pergammon Press, First edition 1969.

I-2 - F. GALASSO, J.R. BARRANTE et L. KATZ, J.A.C.S. 83, 2830, 1961

I-3 - V. M. GOLDSCHMIDT, Skrifter norkse videnskaps akad. Oslo, I. mat. naturv. KI. n°8, 1926.

I-4 - R.S. ROTH J. research, N.B.S. R.P. 2736, 58, 1957

I-5 - E.G. FESENKO, V.S. FILIP'EV and M.F. KUPRYIANOV Bulletin of acad. Sciences of U.S.R.R. Physics series, 31, (11), 1833, 1967.

I-6 - G. BLASSE , J. Inorg. nucl. chem. 27, 993, 1965.

I-7 - F. JONA, G. SHIRANE and R. PEPINSKY , Phys. rew.98, 903, 1965.

I-8 - A.I. AGRANOVSKAYA, Bulletin of acad. Sciences of U.S.R.R. Physics series, 24, 1271, 1960.

I-9 - F. GALASSO and W. DARBY , Inorg. Chem. 4, 71, 1965.

I-10 - I.G. ISMAILZADE , Soviet. phys. cryst. 4, 389, 1959.

I-11 - M.F. KUPRYIANOV and E.G. FESENKO, Soviet. phys. cryst. 10, 189, 1965.

I-12 - G.A. SMOLENSKII, A.I. AGRANOVSKAYA, S.N. POPOV and V.A. ISUPOV, Soviet Techn. Phys. 3, 1981, 1958.

I-13 - G.A. SMOLENSKII, V.A. ISUPOV AND A.I. AGRANOVSKAYA Soviet. phys. solid. state 1, 150, 1959.

I-14 - L. BRIXNER, J. Inorg. nucl. chem. 15, 352, 1960.

I-15 - V.S. FILIP'EV and E. G. FESENKO, Kristallografyia, 36, 770, 1961.

I-16 - F. GALASSO and W. DARBY, J. phys. chem. 66, 131, 1962.

I-17 - F. GALASSO, W. DARBY and J. PYLE, prepared at the United Aircraft Corporation Laboratories.

I-18 - M. F. KUPRYIANOV and V.S. FILIP'EV Kristallografyia 8, 356, 1963.

I-19 - A.S. VISKOV, Yu VENEVTSEV and G.S. ZHADNOV, Soviet Phys. Doklady, 10, 391, 1965.

I-20 - F. GALASSO, G. LAYDEN and FLINCHBAUCH, J. Chem. Phys. 44, 2703, 1966.

I-21 - G. BLASSE, A. BRIL and W.C. NIEUPORT, J. phys. chem. soc. 27, 1587, 1966.

I-22 - V.S. JHONSON et Collaborateurs, J. Phys. Chem. 24, 85, 1963.

I-23 - V.S. TENNERY et Collaborateurs, Journal of the American Ceramic Society, 51, (12), 671, 1968.

I-24 - T. NAKAMURA, International Union of Cristallography, Acta Crystallographica (28), juillet 1972.

CHAPITRE II

II-1 - V.S. FILIP'EV and E.G. FESENKO, Soviet phys. cryst. 10, 189, nov. - déc. 1965.

II-2 - F. MADAULE, Programmes Indic-Lipar, 1970.

II-3 - R.S. ROTH, J. Research N.B.S. RP, 2736, 58, 1957.

II-4 - H.D. MEGAW, Proc. Phys. Soc. (London) 58, 10, 1946.

II-5 - N. GREENWOOD, Ionic crystals lattice defects and non-stoechiometry - Butterworths.

CHAPITRE III

III-1 - International Tables for X-Ray Cristallography, vol. 1 Kynoch Press, Birmingham.

III-2 - International Tables for X-Ray cristallography, vol. 2 Kynoch Press, Birmingham.

III-3 - International Tables for X-Ray cristallography, vol. 3 Kynoch Press, Birmingham.

III-4 - W.R. BUSING, K.O. MARTIN et H.A. LEVY, Fortran cristallographic least square program. ORNL (1952).

CHAPITRE IV

IV-1 - A. GUINIER, Théorie et technique de la radiocristallographie Dunod, Paris 1964.

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 325-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : D'ETAT.....

THESE DE : DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES.....

NOM : RAJAONERA.....

Prénoms : . Pax.....

né le 3 juillet 1942.. à Tananarive..... Dépt : Madagascar

1ère THESE : Contribution à l'étude des niobates, antimoniates et tantalates ternaires et quaternaires.....

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :.....

MM H. BRUSSET Président

J. FLAHAUT)
M. FAYARD) Examinateurs
Mme H. GILLIER-PANDRAUD)

Vu et Approuvé

PARIS, le 19 juillet 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI,

A. HERPIN